

Die Synthese
neuer Phosphamethincyanine und Phosphorine

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Norbert Greif

aus Zoppot

Marburg 1967

Die Synthese neuer Phosphamethincyanine und Phosphorine

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Norbert Greif

aus Zoppot

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am : 21.6.1967

Tag der mündlichen Prüfung: 28.6.1967

Berichterstatter : Prof. Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Böhme

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
THEORETISCHER TEIL	1
Einleitung	1
Teil I Phosphamethincyanine	
1.0 Zur Struktur der Phosphamethincyanine	3
1.1 Darstellung der Phosphamethincyanine	6
1.2 Darstellung der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2) phosphacyanin-tetrafluoborat	7
1.21 Synthese	7
1.22 Elektronen-Spektren	9
1.23 Ultra-Rot-Spektren	13
1.24 NMR-Messungen	15
1.3 Darstellung von Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2) phosphamethincyanin-perchlorat	16
1.4 Zum Reaktionsmechanismus der Phosphamethin- cyanin-Synthese	18
1.5 Versuche zur Phosphamethincyanin-Synthese	23
Teil II Phosphorine	
1.0 Zur Struktur der Phosphorine	26
1.1 Synthese von Phosphorin-Derivaten	26
1.2 Pyrylium-Salze	30
1.3 Ultra-Rot-Spektren	32
1.4 Elektronen-Spektren	39
1.5 NMR-Messungen	48
1.6 Reaktion der Phosphorin-Derivate mit Phenoxyl-Radikalen	49
Zusammenfassung	55

EXPERIMENTELLER TEIL

	Seite
1.0 Darstellung der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat (Allgemeine Vorschrift)	58
1.1 Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat	58
1.2 Bis(1-methyl-3-äthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat	58
1.3 Bis(1-methyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat	59
1.4 Bis(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat	59
1.5 Bis(1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat	60
2.0 Darstellung der 1-Methyl-2-chlor-3-alkyl-benzimidazolium-tetrafluoborat (Allgemeine Vorschrift)	60
2.1 2-Chlor-1,3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	60
2.2 2-Chlor-1-methyl-3-äthyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	60
2.3 2-Chlor-1-methyl-3-isopropyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	61
3.0 Darstellung von 1-Äthyl-3-alkyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoborat (Allgemeine Vorschrift)	61
3.1 2-Chlor-1-äthyl-3-methyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	61
3.2 2-Chlor-1,3-diäthyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	61
3.3 2-Chlor-1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazolium-tetrafluoborat	61

III

	Seite
4.0 Darstellung von N-Alkyl-2-chlorbenzimidazol (Allgemeine Vorschrift)	62
4.01 2-Amino-N-alkyl-anilin	62
4.02 3-Alkyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2	62
4.03 1-Alkyl-2-chlor-benzimidazol	62
4.1 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol	63
4.11 2-Amino-N-methyl-anilin	63
4.12 3-Methyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2	63
4.13 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol	63
4.20 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol	63
4.21 2-Amino-N-äthyl-anilin	63
4.22 3-Äthyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2	63
4.23 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol	63
4.3 1-Isopropyl-2-chlor-benzimidazol	64
4.31 2-Amino-N-isopropyl-anilin	64
4.32 3-Isopropyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2	64
4.33 1-Isopropyl-2-chlor-benzimidazol	64
5.0 Darstellung von Bis(6-R-N-äthyl-chinolin-2)- phosphamethincyanin-perchlorat (Allgemeine Vorschrift)	64
5.1 Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethin- cyanin-perchlorat	65
5.2 Bis(6-acetamino-N-methyl-chinolin-2)-phospha- methincyanin-tetrafluoborat	65
6.0 N-Äthyl-2-chlor-6-R-chinolinium-tetrafluoborat (Allgemeine Vorschrift)	65
6.1 6-Brom-2-chlor-N-äthyl-chinolinium-tetrafluoborat	66
6.2 6-Acetamino-2-chlor-N-methyl-chinolinium- tetrafluoborat	66
6.3 6-Nitro-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetra- fluoborat	66

6.4	8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat	66
7.0	2-Chlor-6-brom-chinolin	66
7.1	6-Brom-chinolin	66
7.2	6-Brom-N-methyl-1,2-dihydro-chinolon-2	67
7.3	6-Brom-2-chlor-chinolin	67
8.0	2-Chlor-6-nitro-chinolin	67
8.1	6-Nitro-N-methyl-1,2-dihydro-chinolon-2	67
8.2	2-Chlor-6-nitro-chinolin	68
9.0	2-Chlor-6-acetamino-chinolin	68
10.0	2-Chlor-8-methoxy-chinolin	68
10.1	8-Methoxy-N-methyl-1,2-dihydro-chinolon-2	68
10.2	2-Chlor-8-methoxy-chinolin	69
11.0	Nebenprodukte bei der Phosphamethincyanin-Synthese mit 8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat	69
12.0	Nebenprodukt bei der Phosphamethincyanin-Synthese mit 1,3-Dimethyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoborat	70
13.0	Darstellung der Phosphorin-Derivate (Allgemeine Vorschrift)	70
14.0	2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorin	70
15.0	2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxy-phenyl-phosphorin	71
16.0	2,6-Diphenyl-4-tert.butyl-phosphorin	71
17.0	2,3,4,5,6-Pentaphenyl-phosphorin	71
18.0	2,3,4,6-Tetraphenyl-phosphorin	72
19.0	2,4-Diphenyl-6-naphthyl-1-phosphorin	72
20.0	2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxy-phenyl-phosphorin	72
21.0	2,4,6-Tris-p-chlor-phenyl-phosphorin	73
22.0	2,4-Diphenyl-6-p-chlor-phenyl-phosphorin	73
23.0	2,6-Di-p-methoxy-phenyl-4-phenyl-phosphorin	73

	Seite
24.0 2,4-Di-p-methoxy-phenyl-6-phenyl-phosphorin	74
25.0 2,4-Diphenyl-6-p-methoxy-phenyl-phosphorin	74
26.0 2,6-Diphenyl-4-p-methoxy-phenyl-phosphorin	74
27.0 2,4-Diphenyl-6-p-methyl-phenyl-phosphorin	75
28.0 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	75
29.0 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	76
30.0 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoborat	76
31.0 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoborat	76
32.0 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	77
33.0 2,4,6-Tris-p-chlor-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	77
34.0 2,6-Di-p-methoxy-phenyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	77
35.0 2,6-Diphenyl-4-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	77
36.0 2,4-Di-p-methoxy-phenyl-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	78
37.0 2,4-Diphenyl-6-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat	78
38.0 Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat	78
39.0 ESR-Messung der substituierten Phosphorin-Radikale	78
Literaturverzeichnis	80

Hinweis:

In dieser Arbeit sind Formeln durchlaufend mit arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf die Angaben des Literaturverzeichnisses am Ende der Arbeit.

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Die Chemie des Phosphors ist durch die Entdeckung einer neuen Bindungsart zwischen Phosphor und Kohlenstoff erheblich bereichert worden. K. Dimroth und P. Hoffmann¹⁾ haben gefunden, daß man Cyaninfarbstoffe aufbauen kann, in denen die zentrale $-CH=$ Gruppe durch ein $-P=$ Atom ersetzt ist. Diese Phosphamethincyanine sind vollständig analog wie die Methin- oder die Azamethincyanine aufgebaut.

Während in allen diesen Verbindungen das delokalisierte π -Elektronensystem mit dem Phosphor eine positive Ladung trägt, enthält das von G. Märkl²⁾ vor einigen Monaten synthetisierte 2,4,6-Triphenyl-phosphabenzol ("2,4,6-Triphenyl-phosphorin") erstmals ein nicht geladenes delokalisiertes $C=P-C$ -System, das in seiner elektronischen Struktur vollständig dem des Benzols $C=CH-C$, des Pyridins $C=N-C$ bzw. dem von Perylium- und Thiopyrylium-Salzen ($C=O-C$ bzw. $C=S-C$) entspricht.

Die beiden Verbindungsklassen mit der neuartigen Phosphor-Bindung dürften die ersten Vertreter einer solchen Bindung darstellen.

T. E. Gier³⁾ hat zwar aus Phosphordampf und Methan im Lichtbogen ein Gas der Zusammensetzung HCP erhalten, das möglicherweise analog der Blausäure gebaut ist. Die Verbindung ist aber sehr unbeständig. Sie geht bei -170° in eine weiße Substanz über, die sich schon zwischen -170° und -110° schwarz verfärbt und daher nicht näher untersucht werden konnte.

Von der theoretischen Seite bestehen an beiden Verbindungsklassen großes Interesse, zumal man bisher überzeugt war, daß der dreibindige Phosphor sich grundsätz-

lich anders als der Stickstoff verhalten müsse und als Element der zweiten Periode keine P=C-Doppelbindung, also eine π -Bindung unter Beteiligung der p-Elektronen von Phosphor und Kohlenstoff bilden könne. Der große Atom-Radius des Phosphors im Vergleich zum Stickstoff führe zu keiner energetisch günstigen Überlappung der p-Orbitale, sodaß die Bindungsenergie (E_G-E_T) nicht zu stabilen Stoffen führen⁴⁾.

In dieser Arbeit habe ich mich in erster Linie mit der Synthese einer Reihe neuer Verbindungen beider Klassen befaßt. Da Märkl für die Synthese des 2,4,6-Triphe-nyl-phosphorins den auch von K.Dimroth und P.Hoffmann gewählten Syntheseweg verwandt hat, bei dem Trimethylol-phosphin mit einer als Carbonium-Salz reagierenden organischen Verbindung umgesetzt wurde, konnten die bei der Synthese der Phosphamethincyanine gewonnenen Erfahrungen bei der Synthese der Phosphorine verwendet werden. Von allen Verbindungen werden insbesondere die Ultra-Rot- und Elektronen-Spektren aufgenommen und diskutiert. Darüber hinaus werden auch einige chemische Reaktionen der beiden neuen Verbindungsklassen aufgefunden, von denen die Bildung neuartiger Kation-radikale aus den Phosphorinen die interessanteste ist.

Die Arbeit gliedert sich somit in zwei Teile, die den beiden Stoffklassen entsprechen:

Teil I. Phosphamethincyanine

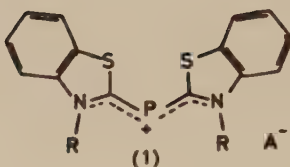
Teil II. Phosphorin-Derivate

Teil I Phosphamethincyanine

1.0 Zur Struktur der Phosphamethincyanine

Aus der Chemie des dreibindigen Phosphors ist bekannt, daß der Phosphor jeder Möglichkeit zur Bildung einer Doppelbindung durch Dimerisations-Reaktionen ausweicht. Die Struktur der Phosphamethincyanine wurde daher in der Literatur⁴⁾ mit Skepsis aufgenommen, zumal auch die dimere Verbindung hochkonjugiert und farbig sein sollte. Der sichere Beweis für das Vorliegen der monomeren Form der Phosphamethincyanine wurde aber durch die röntgenographische Strukturbestimmung von R.Allmann⁵⁾ geliefert.

Danach liegen im Kristall die praktisch ebenen Phosphamethincyanin-Kationen in Richtung der α -Achse parallel übereinandergestapelt vor. Der senkrechte Abstand übereinanderfolgender Cyanin-Ebenen beträgt 3,5-3,6 Å. Zwischen benachbarten Stapeln liegen die Perchlorat-Anionen. Die beiden Benzthiazole von Verbindung (1) stehen in cis-Stellung. Die beiden Schwefel-Atome kommen sich dadurch sehr nahe ($S...S=2,95$ Å). Die beiden P-C-Abstände sind gleich. Mit 1,76 Å sind sie um 0,07 Å kürzer als beim Triphenyl-phosphin, für das Daly⁶⁾ folgende Werte angibt: $P-C = 1,83$ Å, $C-P-C = 102-103,5^\circ$. Der Winkel am Phosphor ist gegenüber jener Verbindung mit $104,6^\circ$ nur leicht aufgeweitet. Viel größer ist die Aufweitung der S-C-P - Winkel (132° bzw. 129°). Daraus folgt, daß der offene 5-Ring S-C-P-C-S, bedingt durch die zu enge Nachbarschaft der beiden Schwefel-Atome unter starker Spannung steht. Dies wird auch der Grund dafür sein, daß die Ebenen der beiden Molekül-Hälften etwas ($6,1^\circ$) gegeneinander verdreht sind. Das Phosphacyanin (1) ist damit völlig analog zu anderen Cyaninfarbstoffen aufgebaut⁷⁾.



Das Bestreben des dreibindigen Phosphors zur Ausbildung von Einfachbindungen und die damit sich ergebende Instabilität der P=C-Doppelbindung werden von Hudson⁴⁾ ausführlich diskutiert. Danach sind die Bindungsenergien $E_{\sigma}-E_{\pi}$ zu klein für die Ausbildung einer Doppelbindung. Doch sind die Werte der P-P- und P-C-Bindungsenergien mit 50 Kcal/Mol und 65 Kcal/Mol offenbar niedrig genug, um Verbindungen mit einer P=C-Bindung in speziellen Systemen, wie sie z.B. die Phosphamethincyanine darstellen, erhalten zu können. Zwei Faktoren begünstigen die P=C-Bindungsform, Entropie-Differenzen und Delokalisation der P=C-Bindung. Aufgrund von Berechnungen von Hudson liegt bei normaler Temperatur die Entropie-Differenz (ΔS) im flüssigen Zustand für die Dimerisation von

$$2 \text{ R}_1\text{-P-R}_2 \rightleftharpoons (\text{R}_1\text{-P-R}_2)_2$$

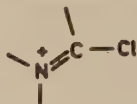
in der Größenordnung von 20-30 Entropie-Einheiten, wodurch die Dissoziation um ca. 6-10 Kcal/Mol begünstigt werden sollte. (In Lösung sollte der Betrag noch größer sein.) Eine Delokalisation der P=C-Bindung in einem System $\text{R}_2\text{C=P-CR}_3$ sollte die monomere Form stabilisieren, so daß man wie im Falle der Phosphamethincyanine zu beständigen Verbindungen mit einer P=C-Doppelbindung kommt.

Der Zusammenhang zwischen der mesomeren Stabilisierung der $P=C$ -Bindung und der Beständigkeit der Verbindungen läßt sich durch Synthesen von Phosphamethincyaninen prüfen, die an Stelle des Benzthiazol-Ringes andere Heterocyclen mit unterschiedlichen Mesomeriemöglichkeiten tragen. So führt, wie diese Arbeit zeigt, der Ersatz des Benzthiazols durch den Benzimidazol-Ring zu den stabilsten Vertretern dieser Verbindungsklasse. Eine zusätzliche Delokalisation des Elektronensystems über die Stickstoff-Atome kann als Grund dafür angesehen werden.

Eine stabile $P=C$ -Bindung kann sowohl für die Phosphamethincyanine als auch für die Phosphorine als bewiesen gelten. Interessant ist die Frage nach der Art dieser Bindung. Der Phosphor besitzt in beiden Verbindungsklassen die Koordinationszahl 2. Dies bedeutet, daß 2σ -Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoff-Atomen führen, die im sp^2 -Hybrid vorliegen. Die p-Orbitale der beiden Kohlenstoff-Atome treten in Wechselwirkung mit den des Phosphors. Bei Phosphor-Verbindungen der Koordinationszahl 4 bilden sich p_r-d_r -Bindungen aus⁸⁾, indem ein Elektron auf das Niveau der 3d-Orbitale gehoben wird. Die dazu nötige "Promotionsenergie" wird nach Hybridisierung der Orbitale durch die Ausbildung kovalenter Bindungen kompensiert. Bei Phosphor-Verbindungen der Koordinationszahl 2 besteht keine Notwendigkeit zur Oktettaufweitung. Für 3 Bindungen stehen s- und p-Orbitale zur Verfügung. Die wegen des großen Atomradius des Phosphors zur Überlappung vielleicht günstigere Geometrie der d-Orbitale wird die "Promotionsenergie" von 9 eV (207 Kcal/Mol) kaum kompensieren. Man muß daher die $P=C$ -Struktur als p_r-p_r -Bindung betrachten.

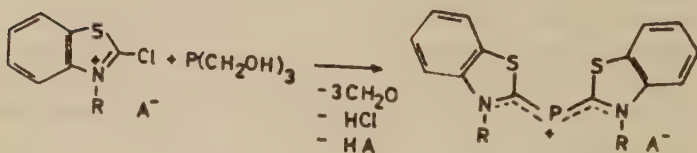
1.1 Darstellung der Phosphamethincyanine

Die Ausgangsprodukte der von K. Dimroth und P. Hoffmann beschriebenen Phosphamethincyaninen enthalten eine 2-Chlor-imonium-Gruppierung. Verbindungen, die diese Gruppierung aufweisen, kommen für neue Synthesen in Frage.



2-Chlor-1,3-dialkyl-benzimidazolium- BF_4 besitzt diese Voraussetzung und gestattet z.B. die Darstellung der in Abschnitt 1.2 beschriebenen Verbindungen. Trotzdem ist der Ablauf der Synthese nicht allein von den Ausgangsprodukten abhängig. Wie aus den theoretischen Betrachtungen über die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung hervorgeht, bestimmt auch die Stabilisierung des Endproduktes durch Delokalisation der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung den Verlauf. Weiter engt die Struktur der bei der Synthese auftretenden Zwischenverbindung, wie sie in Abschnitt 1.4 beschrieben wird, die Anwendbarkeit der Methode stark ein. Sterische Behinderung mag ein wesentlicher Faktor für den negativen Verlauf einiger Versuche sein.

Die Synthese der Phosphamethincyanine folgt der Gleichung:



Als Lösungsmittel für die Reaktion können Dimethylformamid, Acetonitril oder Eisessig verwendet werden. Dimethylformamid bewährte sich am besten. Die Reaktionstemperatur richtet sich nach den eingesetzten 2-Chlorimonium-Salzen. Sie variiert von -16° bis 80°C . Empirisch ergab es sich, daß die Zugabe von 1,3 Äquivalenten Trimethylolphosphin anstatt 1 Äquivalent bei der Synthese höhere Ausbeuten liefert. Im Falle der Bis(N-äthyl-benzthiazol-)-phosphamethincyanin-Synthese steigt die Ausbeute von 36% auf 54%.

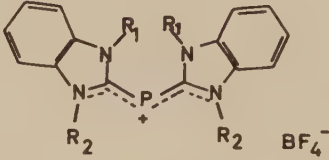
1.2 Darstellung der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborate

1.21 Synthese

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der dargestellten Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanine. Die Synthese dieser Phosphamethincyanine erfolgt mit 2-Chlor-1,3-dialkyl-benzimidazolium- BF_4 in Dimethylformamid unter Stickstoff bei 80°C . Die gelben Verbindungen kristallisieren zum Teil analysenrein aus, wenn das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt wird. Die Ausbeute sinkt bei Verbindung (2) bis (6) von 36% auf 15% der Theorie ab. Der Abfall läuft dem zunehmenden Volumen der Substituenten an den Stickstoff-Atomen der Benzimidazole parallel. Eine sterische Behinderung muß angenommen werden.

Die Lösungen der Verbindungen (2) bis (6) oxidieren bzw. entfärben langsam in Gegenwart von Sauerstoff. Von allen hergestellten Phosphamethincyaninen sind sie jedoch am beständigsten. Diese erhöhte Beständigkeit der Verbindungen gegen elementaren Sauerstoff im Vergleich mit anderen Phosphamethincyaninen könnte man mit der größeren Basizität der Benzimidazol-Ringe erklären. Dementsprechend sollte z.B. eine Erhöhung der Basizität des Chinolin-

Tabelle 1 : Zusammenstellung der dargestellten
Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phos-
phamethincyanin-tetrafluorborate

Tab. 1								
								
Nr.	R ₁	R ₂	o. Ausb.	Smp.	$\lambda_{\max}$ nm in CH ₂ Cl ₂	ϵ $\cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$	ϵ $\cdot 10^{-4}$
2	CH ₃	CH ₃	36	210 - 211,5	421	3,26	335	1,14
3	CH ₃	C ₂ H ₅	20	187,5 188,5	424	3,24	336	1,15
4	CH ₃		20	180 181,5	424	3,02	347	1,1
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15	162,5 164	437	3,0	344	1,0
6	C ₂ H ₅		15	172,5 173	440	2,8	347	0,94

Systems durch eine Acetamino-Gruppe in 6-Stellung oder einer Methoxy-Gruppe in 8-Stellung in den entsprechenden Phosphamethincyaninen eine erhöhte Stabilität bewirken. Dies wurde im Vergleich mit den unsubstituierten Chinolin-Phosphamethincyaninen nicht gefunden. Die substituierten Phosphamethincyanine sind gegen elementaren Sauerstoff empfindlicher als die unsubstituierten. Man muß vielmehr für die Beständigkeit der Verbindungen (2) bis (6) die größere Delokalisation der P=C-Bindung über die 4 Stickstoff-Atome annehmen. Eine ideale Delokalisation der P=C-Bindung in einem $6\bar{v}$ -Elektronen-System ist bei den Phosporinen (Teil II) zu finden. Diese Verbindungen sind auch nicht autoxidabel.

1.22 Elektronen-Spektren

Abbildungen 1 bis 5 zeigen die Elektronen-Spektren der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanine in Methylenchlorid.

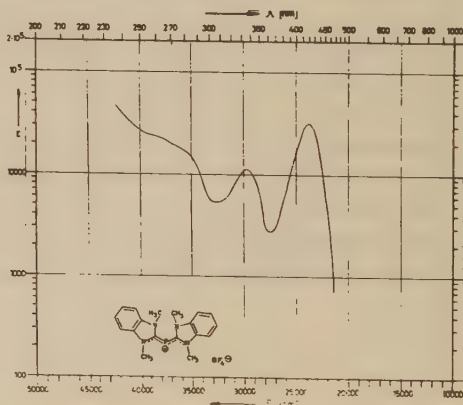
Diese Spektren der Verbindungen (2) bis (6) haben eine schmale scharfe Absorption, wie man sie bei den Cyaninfarbstoffen gewöhnt ist, bei 430 nm. Ein schwächeres breites Maximum schließt sich bei 340 nm an. Die langwelligeren Absorptionsmaxima dieser Phosphamethincyanine verschieben sich durch Substitution von R_1 und R_2 mit Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Gruppen von 421 bis 440 nm unter gleichzeitiger Abnahme der Extinktionskoeffizienten. Die Veränderung von R_1 und R_2 durch eine Methyl-Gruppe verschiebt das Absorptionsmaximum um 3-5 nm. Diese Beobachtungen sind durch den "Brunings-Corwin-Effekt"⁹⁾ zu erklären. Durch sterische Behinderung wird die ebene Anordnung des Cyaninfarbstoffes, dessen Konjugationssystem schon im Grundzustand durch einen vollständigen Bindungsausgleich ausgezeichnet ist, gestört. Durch den teil-

weisen Ausfall an Mesomerieenergie wird hauptsächlich das Energie-Niveau des Grundzustandes angehoben. Die Anregungsenergie wird daher kleiner, und die Absorption sollte bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme bathochrom verschoben werden.

Die zunehmende Verdrillung der Benzimidazol-Ringe mit wachsendem Volumen der Substituenten ergibt sich auch bei dem Vergleich mit dem Bis(N-äthyl-benzthiazol-2)-phosphamethincyanin, von dem aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist, daß sich die Schwefel-Atome der Benzthiazole mit 2,95 Å sehr nahe kommen. (Zum Vergleich beträgt der Abstand der Schwefel-Atome in den S_8 - und S_6 -Ringen der Schwefelmodifikationen 3,59 Å und 3,50 Å.) Diese bathochrome Verschiebung zeigen auch andere Phosphamethincyanine, die am Stickstoff entweder eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe tragen.

Das zweite Maximum der Verbindungen (2) bis (6) ist weniger abhängig von Substituenten R_1 und R_2 , obwohl geringfügige Veränderungen der Maxima und der Intensität festzustellen sind. Wie weit diese Absorptionsbande dem Cyaninsystem zuzuordnen ist, wurde nicht untersucht. Festgestellt wurde, daß das zweite Absorptionsmaximum bei der Oxydation der Farbstoff-Lösungen mit elementarem Sauerstoff etwas langsamer abnimmt als das langwellige bei 430 nm.

Abb. 1 UV-Spektrum des Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin



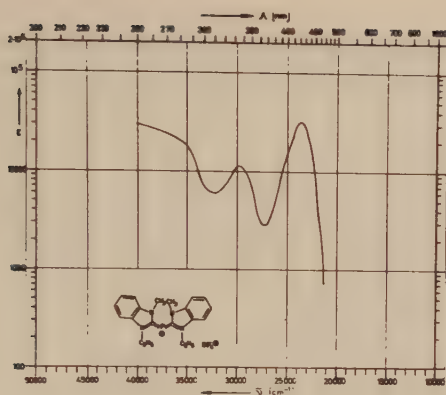


Abb.2 UV-Spektrum des Bis(1-methyl-3-äthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborats

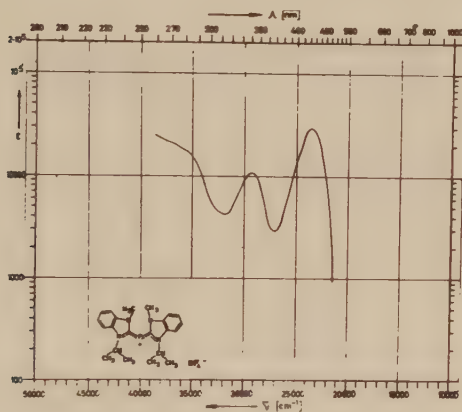


Abb.3 UV-Spektrum des Bis(1-methyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborats

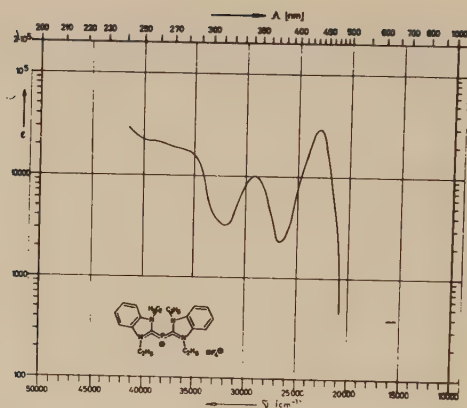


Abb.4 UV-Spektrum des Bis(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborats

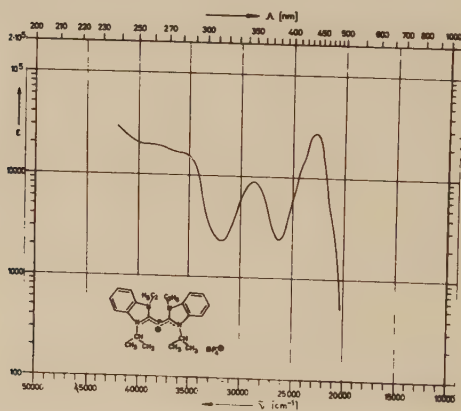


Abb.5 UV-Spektrum des Bis(1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborats

1.23 Ultra-Rot-Spektren

Abbildungen 6 bis 10 zeigen die Ultra-Rot-Spektren der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanine in Kaliumbromid.

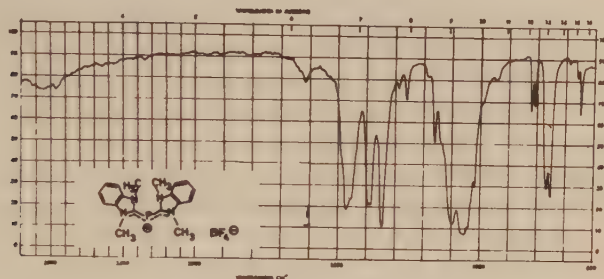


Abb.6 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborats

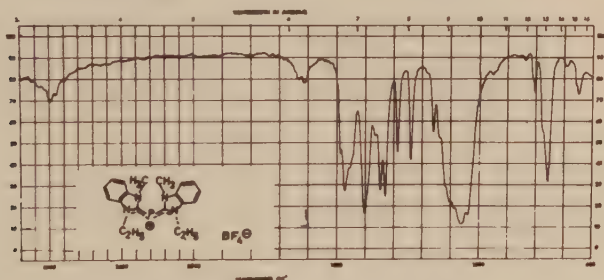


Abb.7 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(1-methyl-3-äthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborats

Eine für die Phosphamethincyanine charakteristische Absorption ist nicht abzuleiten. Das Gebiet zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} , in dem das P=C-System der Phosphorine wahrscheinlich charakteristisch absorbiert, wird von den Banden der Methyl-Gruppen überdeckt.

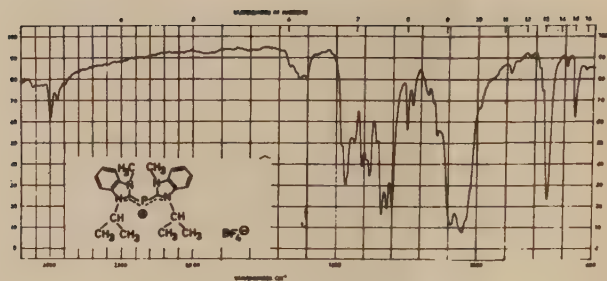


Abb.8 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(1-methyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborats

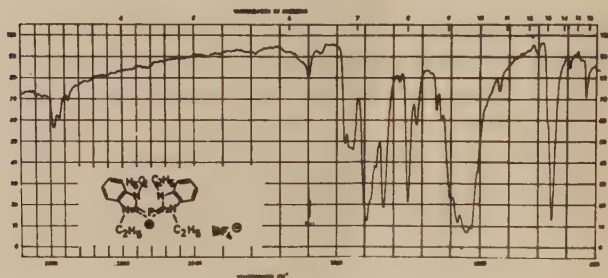


Abb.9 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborats

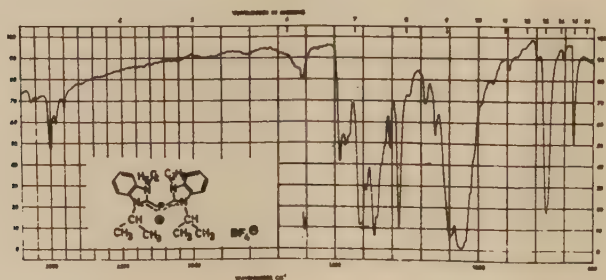


Abb.10 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborats

1.24 NMR-Messungen

Protonenresonanzspektren der Phosphamethincyanine sind wegen der geringen Löslichkeit der Salze in den für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel schwierig aufzunehmen. K.Dimroth und P.Hoffmann verwandten Dimethylformamid bei 90° zur Messung des Bis(N-methylbenzthiazol-2)-phosphamethincyanins. Sie erhielten ein Signal der symmetrischen Methyl-Gruppe bei τ -5,78 ppm.

Da Dimethylformamid als Lösungsmittel nicht sehr befriedigend ist, habe ich versucht NMR-Messungen in flüssigen Schwefeldioxyd unter Stickstoff im abgeschmolzenem Röhrchen bei -15° durchzuführen. Bis(1,3-diäthylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin liefert unter diesen Bedingungen ein Spektrum, das bei τ -9,24 ppm ein Triplett der 4 Methyl-Gruppen und bei τ -6,15 ppm ein schlecht aufgelöstes Quartett der 4 Methylen-Gruppen mit der Kopplungskonstanten von 6 cps zeigt. Die Ring-Protonen absorbieren bei τ -2,9 ppm.

Versucht man Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin unter den gleichen Bedingungen zu messen, so erhält man außer der Absorption bei τ -3 ppm, die den aromatischen Protonen entsprechen, drei Absorptionen zwischen τ -7 und τ -6 ppm, ein Singulett bei τ -6,82 ppm und zwei gleiche Peaks bei τ -6,48 und τ -6,31 ppm. Die Absorption bei τ -6,31 ppm könnte ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 2,5 cps sein. Das Verhältnis der Absorptionsintensitäten um τ -3 ppm und dem zwischen τ -6 bis τ -7 ppm entspricht auch bei verschiedenen Proben dem Verhältnis der aromatischen und aliphatischen Protonen in der eingesetzten Verbindung. Dagegen variiert das Verhältnis der Intensitäten bei τ -6,82 ppm und der Summe der Intensitäten bei τ -6,48 und τ -6,31 ppm von Probe zu Probe. Das Verhältnis der Intensitäten von τ -6,48 ppm

und $\tau=6,31$ ppm bleibt konstant. Man muß hieraus schließen, daß die eingesetzte Verbindung beim Lösen in Schwefeldioxyd in irgend einer Form reagiert hat und daß somit ein Gemisch vorliegt. Welche Absorption zwischen $\tau=6$ und $\tau=7$ ppm der Methyl-Gruppe zuzuordnen ist, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Erst ein quantitativer Vergleich der NMR-Intensitäten mit dem Elektronen-Spektrum des nach dem Abdampfen des Schwefeldioxyds zurückbleibenden Farbstoffes läßt eine Entscheidung zu. Dies wurde noch nicht durchgeführt. Qualitativ wurde festgestellt, daß die Absorption um 340 nm im Vergleich zu der bei 421 nm im Elektronen-Spektrum sehr stark angestiegen war.

Eine Instabilität der Phosphamethincyanine in Schwefeldioxyd wurde auch bei anderen Verbindungen beobachtet. Die blaue Lösung des Bis(N-methyl-chinolin-2)-phosphamethincyanins verändert sich z.B. in kurzer Zeit in eine rote Lösung.

1.3 Darstellung von Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)- phosphamethincyanin-perchlorat

Die Synthese von Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethincyanin-perchlorat wurde mit 6-Brom-2-chlor-N-äthyl-chinolinium- BF_4 unter den allgemeinen Bedingungen der Phosphamethincyanin-Synthese bei 0° mit einer Ausbeute von 56,5% der Theorie durchgeführt. Durch Umfällen mit Natriumperchlorat ließ sich das Fluoroborat in das Perchlorat überführen. Die Substanz ist sehr sauerstoffempfindlich. Das Elektronen-Spektrum (Abb. 1¹) zeigt eine scharfe Absorption bei 618 nm mit einem Extinktionskoeffizient von 48 600. Die Form der Absorptionsbande zeigt eine große Ähnlichkeit mit der des Bis(N-äthyl-benzthiazol-2)-phosphamethincyanins¹⁾.

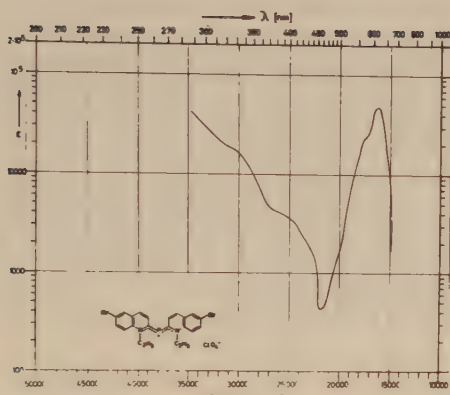


Abb.11 Elektronen-Spektrum des Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethincyanin-perchlorats in Methylenchlorid

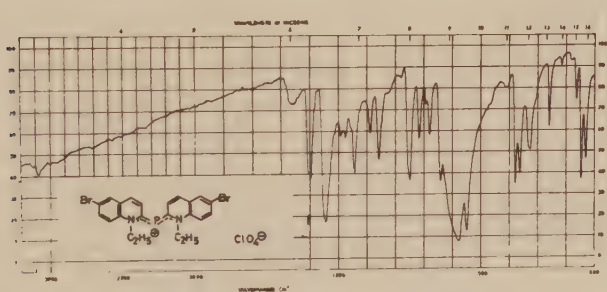
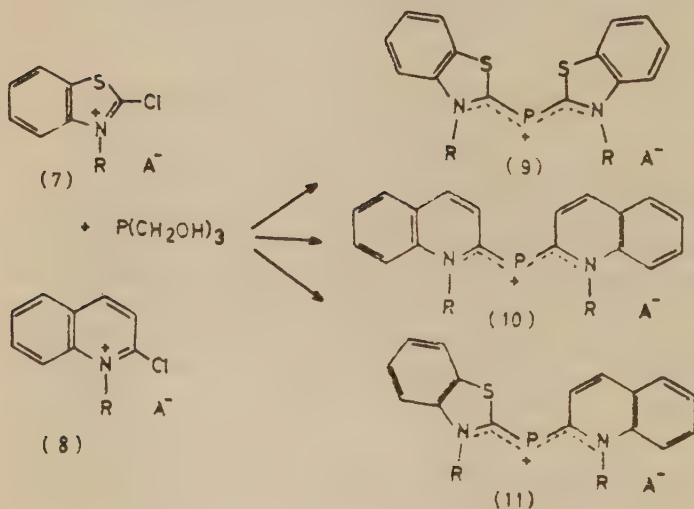


Abb.12 Ultra-Rot-Spektrum des Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethincyanin-perchlorats in Kaliumbromid

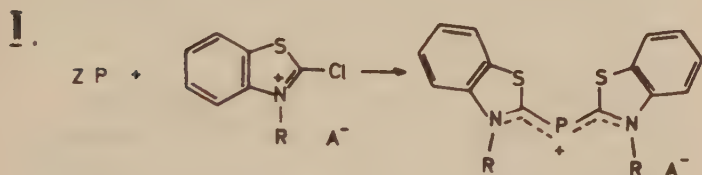
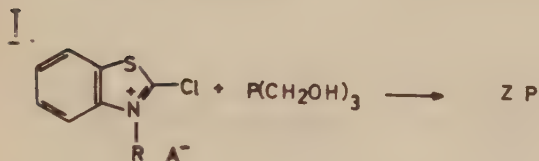
1.4 Zum Reaktionsmechanismus der Phosphamethin- cyanin-Synthese

Bei der Synthese unsymmetrischer Phosphamethincyanine erhielten K.Dimroth und P.Hoffmann durch geschickte Reaktionsführung mit (7) und (8) vorzugsweise den aus zwei verschiedenen Heterocyclen zusammengesetzten Farbstoff (11). Ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen zweier symmetrischer (9), (10) und einem unsymmetrischen Phosphacyanin (11) war zu erwarten.



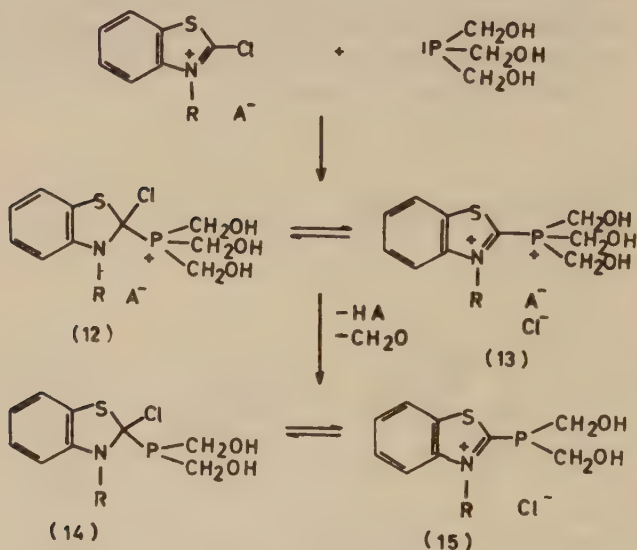
Man erhält aber je nachdem, ob man zunächst die Verbindung (7) oder die Verbindung (8) mit Trimethylolphosphin reagieren läßt und dann erst die zweite Komponente (8) bzw. (7) zusetzt, bevorzugt das gemischte Cyanin (11). Die Synthese der Phosphamethincyanine wird demnach in zwei Stufen unterteilt:

- I. Bildung der Zwischenverbindung aus 2-Chlor-N-alkyl-benzthiazolium- BF_4 und Trimethylolphosphin.
- II. Weiterreaktion der Zwischenverbindung mit einem zweiten 2-Chlor-N-alkyl-benzthiazolium- BF_4 -Molekül zum Phosphamethincyanin.



Die Bildung des angenommenen ersten Zwischenproduktes ZP in der Stufe I wird durch Zugabe von 18% Wasser im ersten Schritt verhindert: Zugabe von weiterem 2-Chlor-N-alkyl-benzthiazolium- BF_4 gibt kein Phosphamethincyanin mehr. Werden aber nach Ablauf der ersten Reaktionsstufe 18% bzw. 30% Wasser zugesetzt, so tritt die Phosphamethincyanin-Bildung noch ein: Mit 2-Chlor-N-äthyl-benzthiazolium- BF_4 entsteht das entsprechende Phosphacyanin in Ausbeuten von 50% bzw. 25%.

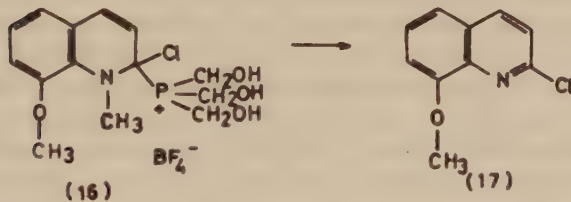
Die Zwischenverbindung sollte durch nucleophilen Angriff des Phosphins an das C-2-Atom des 2-Chlor-N-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat entstehen. Eine anschließende Stabilisierung durch Formaldehyd-Abspaltung wäre denkbar.



Wenn sich auch die Zwischenverbindung bisher auch nicht rein isolieren ließ (siehe S.18), so geben doch die folgenden Ergebnisse eine Auskunft über ihre Struktur.

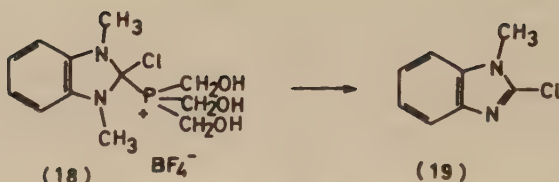
Bei der Phosphamethincyanin-Synthese mit 8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluorborat erhielt man nicht das erwartete Phosphamethincyanin. Als Hauptprodukt trat mit 60-70% Ausbeute 2-Chlor-8-methoxy-chinolin auf.

Beim Aufarbeiten des Reaktionsansatzes mit Wasser dürften aus dem nicht mit Phosphin umgesetzten 2-Chlor-chinolinium-Salz nur das entsprechende Chinolon entstehen. Das Ultra-Rot-Spektrum des bei der Phosphamethincyaninsynthese mit 8-Methoxy-N-methyl-2-chlor-chinolinium- BF_4 erhaltenen Rohproduktes zeigte keine Absorption bei 1660 cm^{-1} . Damit mußte 2-Chlor-8-methoxy-N-methyl-chinolinium- BF_4 primär quantitativ mit Trimethylolphosphin zu Verbindung (16) reagiert haben, die sich durch Entalkylierung am Stickstoff zu 2-Chlor-8-methoxy-chinolin (17) stabilisiert hat.



Aromatisierungsenergie und die positivierende Wirkung des 2-Chlor-Atoms werden die treibende Kraft für diese Entalkylierung am Stickstoff sein. Unter den gleichen Bedingungen liefert 2-Chlor-8-methoxy-N-äthyl-chinolinium das Phosphacyanin mit 10% Ausbeute. Eine Äthyl-Gruppe wird offenbar erheblich schwerer abgespalten.

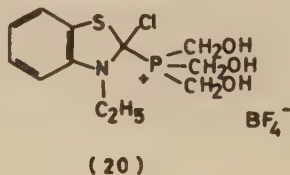
Bei der Synthese von Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat wurde als Nebenprodukt 2-Chlor-N-methyl-benzimidazol (19) mit 10% Ausbeute beobachtet. Die Bildung aus der entsprechenden Verbindung (18) ist anzunehmen.



Bei dieser neuartigen Reaktion stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Alkyl-Gruppe. Setzt man Triphenyl-phosphin an Stelle von Trimethylolphosphin mit 2-Chlor-N-äthyl-benzthiazolium- BF_4 um, so erhält man eine farblose Verbindung, die mit Wasser unter saurer Reaktion Triphenylphosphinoxid bildet. Das Ultra-Rot-Spektrum ist praktisch identisch mit dem des Äthyl-triphenyl-phosphonium- BF_4 . Aufgrund der Analyse enthält die Substanz weder Stickstoff noch Schwefel und stimmt ungefähr mit den Werten des Äthyl-triphenyl-phosphonium- BF_4 überein. Man kann damit eine Wanderung der Äthyl-Gruppe zum Phosphor mit anschließender Spaltung zum Phosphonium-Salz annehmen.

Diese Ergebnisse können auf die Trimethylol-phosphonium-Salze (16) und (18) übertragen werden, wenn auch die Isolierung von Alkyl-trimethylol-phosphonium-Salzen bisher nicht gelang.

Die vorhergehenden Ausführungen beweisen eine stabile Zwischenverbindung. Im Falle der Bis(N-äthyl-benzthiazol-2)-phosphacyanin-Synthese nehme ich hierfür die Struktur: (N-Äthyl-2-chlor-1,2-dihydrobenzthiazol-2)-trimethylol-phosphonium- BF_4 (20) an.



Da die Umlagerungsprodukte (17) und (18) das Chlor-Atom an dem selben Kohlenstoff-Atom enthalten wie die Ausgangsprodukte, kann das Dikation (13) ausgeschlossen werden. Eine Umlagerung zu Verbindung (17) und (19) ist nur aus einem Phosponium-Salz verständlich. Damit tritt auch keine Stabilisierungsreaktion zu Verbindung (14) und (15) ein. Eine Formaldehyd-Entwicklung wurde auch nie bei der Bildung einer Zwischenverbindung beobachtet.

Die Zwischenverbindung konnte nicht in reiner Form dargestellt werden. Isolierungsversuche ergaben ein farbloses Öl. Das Phosponium-Salz ist gegen Wasser sehr stabil. Nach dem Erwärmen mit Wasser auf 70°C (5 Minuten) beträgt die Ausbeute der Phosphamethincyanin-Synthese noch 25%.

Verbindung (20) kann zur Synthese von unsymmetrischen Phosphamethincyaninen verwandt werden. Im Falle des (N-Äthyl-benzthiazol-2)-(N-äthyl-chinolin-2)-phosphacyanins zeigt das Reaktionsgemisch im Elektronen-Spektrum nur Spuren der symmetrischen Phosphamethincyanine.

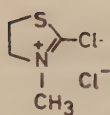
2.4 Versuche zur Phosphamethincyanin-Synthese

Ein α -Chlor-Phosponium-Salz als Zwischenprodukt der Phosphamethincyanin-Synthese ist wahrscheinlich verantwortlich für den negativen Verlauf einiger Synthesen. Wird 2-Chlor-N-äthyl-benzthiazolium- BF_4 ersetzt durch 2-Chlor-N-äthyl-benzoxazolium- BF_4 , so tritt keine Bildung des entsprechenden Farbstoffes ein. Die positivierende Wirkung des Sauerstoff-Atoms am α -Kohlenstoff-Atom des Phosponium-Salzes weist die Reaktion

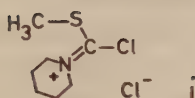
in eine andere Richtung. Die gleiche Wirkung besitzt eine Nitro-Gruppe in 6-Stellung des Chinolin-Ringes. Während 6-Brom-N-äthyl-2-chlor-chinolinium-BF₄ und 6-Acetamino-N-äthyl-2-chlor-chinolinium-BF₄ das entsprechende symmetrische Phosphamethincyanin in Ausbeuten von 70% und 56,5% bilden, tritt mit 6-Nitro-N-äthyl-2-chlor-chinolinium-BF₄ keine Reaktion ein.

Für andere Verbindungen mit der 2-Chlor-imonium-Gruppierung (21), (22), (24), (28), (29) können Alkyl-Gruppenwanderungen oder auch mangelnde mesomere Stabilisierung der Endprodukte die Gründe für den negativen Verlauf der Versuche sein. Bei den Verbindungen (23), (26), (30) und (31) treten Selbstkondensationen zu phosphorfreien Farbstoffen in den Vordergrund. Sterische Behinderung mag die Synthese 9-Chlor-N-äthyl-acridinium-BF₄ verhindern. 4-Chlor-N-äthyl-chinolinium-BF₄ (27) gibt unter den Bedingungen der Phosphamethincyanin-Synthese einen grünen Farbstoff ($E_{\max}$ 690 nm). Wegen der großen Sauerstoff-Empfindlichkeit konnte er nicht rein isoliert werden.

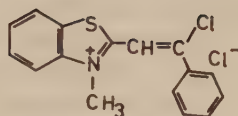
Verbindungen (21) bis (31) werden zum großen Teil als Chloride in die Synthese eingesetzt. Der Ablauf wird dadurch nicht beeinflusst. So liefert N-Alkyl-2-chlor-chinolinium-chlorid das Phosphamethincyanin in den gleichen Ausbeuten wie das Fluoroborat. Die Abhängigkeit der Synthese von anderen Anionen wurde nicht untersucht.



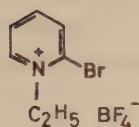
(21)



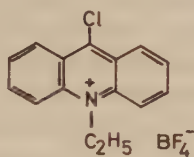
(22)



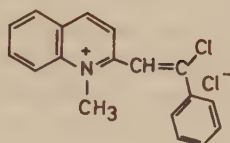
(23)



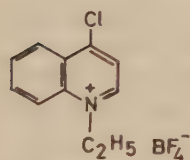
(24)



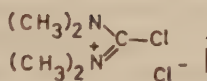
(25)



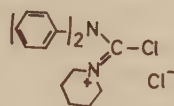
(26)



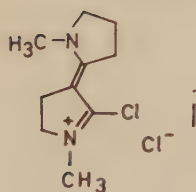
(27)



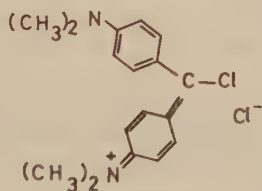
(28)



(29)



(30)



(31)

Teil II Phosphorin-Derivate

1.0 Zur Struktur der Phosphorine

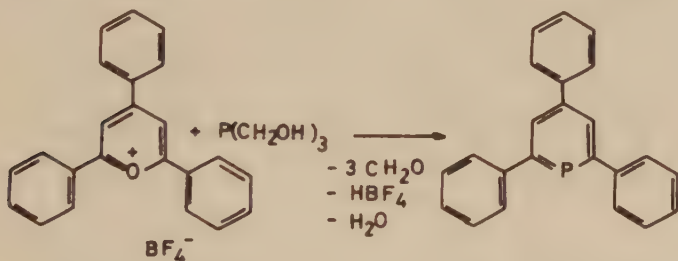
Eine zweite Verbindungsklasse mit einer delokalisierten $P=C$ -Bindung, der man eine $p\pi-p\pi$ -Bindung zuordnen muß, wurde vor wenigen Monaten von G.Märkl²⁾ synthetisiert. Das 2,4,6-Triphenyl-phosphorbenzol ("2,4,6-Triphenyl-phosphorin") besitzt im Gegensatz zu den Phosphamethincyaninen keine positive Ladung. Die Stabilisierung erfolgt hier durch Delokalisation der $P=C$ -Bindung in einem benzolähnlichen System. Obwohl der Atom-Radius des Phosphors viel größer ist als der des Kohlenstoffs, ist die Elektronegativität des Phosphors nach Hudson⁴⁾ mit 2,5 (Pauling gibt den Wert von 2,1 an) der des Kohlenstoffs ähnlich, sodaß die Mesomerie nicht sehr gestört sein muß. Bei den Phosphamethincyaninen besteht ein Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit gegenüber elementarem Sauerstoff und der Delokalisation der $P=C$ -Bindung. Die Cyanine sind um so beständiger, je stärker die $P=C$ -Bindung delokalisiert ist. Phosphorine sind nicht autoxydabel. Hieraus muß man auf eine größere Stabilisierung der $P=C$ -Bindung schließen, als sie bei Phosphamethincyaninen zu finden ist.

1.1 Synthese

Die Synthese des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins mit Pyrylium Salzen und Trimethylol-phosphin, das zum ersten Mal bei der Phosphacyanin-Synthese verwendet wurde, war in unserem Arbeitskreis vor längerer Zeit versucht worden. Im Gegensatz zu G.Märkl, der Pyridin als Lösungsmittel und Formaldehyd abspaltende Base verwendet hat, wurde in Tributyl-amin gearbeitet. Die um 5 Zehner Poten-

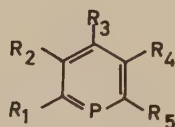
zen stärkere Base mag für den negativen Verlauf der Synthese verantwortlich gewesen sein. Um die P=C-Bindung im Phosphorin und die Reaktionen der Verbindungen mit denen der Phosphacyanine besser vergleichen zu können, wurden weitere Phosphorin-Derivate synthetisiert. Am interessantesten ist der Vergleich der Oxydation beider Stoffklassen mit dem 2,4,6-Triphenyl-phenoxy-Radikal. Während Phosphorin-Derivate stabile Kationen-Radikale bilden, reagieren Phosphacyanine in unübersichtlicherweise über die Radikal-Stufe hinaus.

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der von mir nach der Methode von G.Märkl synthetisierten Phosphorin-Derivate. Die Darstellung läuft nach folgender Gleichung ab:

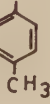


Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Synthese bevorzugt mit 2,4,6-Triphenyl-Pyrylium Salzen abläuft. 2,6-Diphenyl-pyrylium- BF_4 liefert kein Phosphorin. Das Phosphin greift nucleophil in p-Stellung an und bildet ein Pyran-Derivat. Pyrylium Salze müssen also bei der Phosphorin-Synthese in p- und beiden o-Stellungen substituiert sein. 2,6-Ditert.butyl-4-aryl-pyrylium-Salze ergeben bei der Phosphorin-Synthese sehr saubere Produkte in guten Ausbeuten, obwohl man erwarten sollte,

Tab. 2



Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Smp.	λ_{max}^+	ϵ_{10^4}
32		H		H		104 – 105	288	1,8
33		• H		H		116 – 116,5	300	2,6
34		H		H		87,5 – 88,5	267	306
35						216–217	264	3,3
36				H		188,5–189,5	271	3,7
37		H		H		163–164	272	4,72

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Smp.	λ max	ϵ 10 ⁻⁴
38		H		H	 O CH ₃	148-150,5	293	2,93
39	 Cl	H	 Cl	H	 Cl	181-182	285	5,4
40	 Cl	H		H		166-167	281	4,3
41	 O CH ₃	H		H	 O CH ₃	132-133	291	3,78
42	 O CH ₃	H	 O CH ₃	H		134-136	291	3,78
43	 O CH ₃	H		H		161,5-163	287	3,78
44		H	 O CH ₃	H		110,5-112	283	3,7
45	 CH ₃	H		H		155-156,5	281	3,75

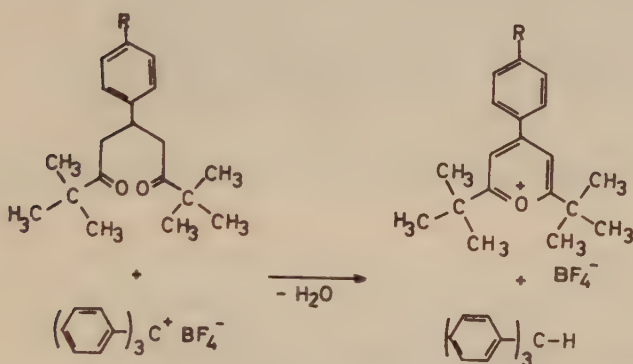
⁺ in n Hexan

daß sterische Behinderung die Bildung verhindert. Man könnte daraus folgern, daß Trimethylol-phosphin den Pirylium-Ring bei der Synthese öffnet, um dann, nachdem ein oder zwei Formaldehyd-Moleküle abgespalten sind, den Phosphorin-Ring zu schließen. Einige o- und p-substituierte Pirylium-Salze reagieren zwar sehr gut mit Trimethylol-phosphin, bilden aber kein Phosphorin. So erhielt ich aus Tris-p-methoxyphenyl-pirylium-BF₄ ausschließlich eine Phosphor freie Verbindung, deren Ultra-Rot-Spektrum auf das entsprechende Diketon hinweist. Einige Pirylium-Salze, wie z.B. Tris-p-dimethylamino-phenyl-pirylium-BF₄ reagieren überhaupt nicht mit Trimethylol-phosphin. Das Pirylium-Salz wurde unverändert aus der Reaktion wieder gewonnen. 2-Methyl-4,6-diphenyl-pirylium-BF₄ entwickelt unter den Bedingungen der Phosphorin-Synthese keinen Formaldehyd, während 2-Isopropyl-4,6-diphenyl-pirylium-BF₄ unter mäßiger Formaldehyd-Entwicklung phosphor haltige Verbindungen liefert, die aber nicht weiter untersucht wurden.

1.2 Pirylium-Salze

Für die Synthese der Phosphorin-Derivate (32) und (33) mußten die Pirylium-Salze 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-pirylium-BF₄ und 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenyl-pirylium-BF₄ hergestellt werden.

Die Darstellungen gehen über das entsprechende Diketon mit Triphenyl-carbonium- BF_4 in Eisessig. 2,6-Ditert.-butyl-4-phenyl-pyrylium- BF_4 stellt ein farbloses Salz dar.



Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die Ultra-Rot-Spektren der beiden Pyrylium-Salze.

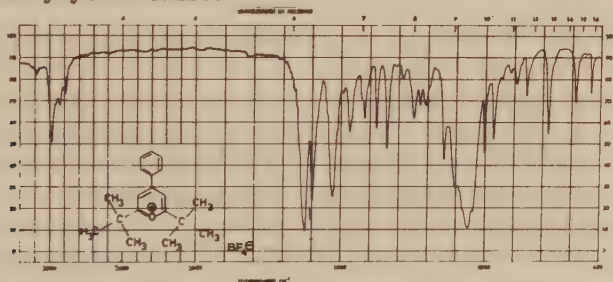


Abb.13 IR-Spektrum des 2,6-Ditert-butyl-4-phenyl-pyrylium- BF_4

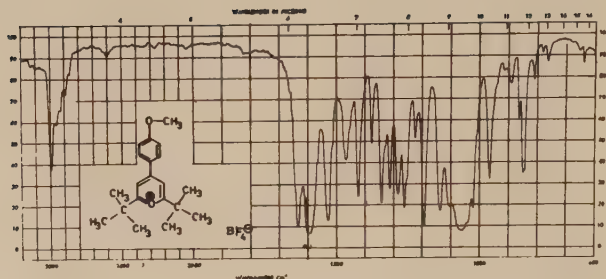


Abb.14 IR-Spektrum des 2,6-Ditert.-butyl-4-p-methoxyphenyl-pyrylium- BF_4

1.3 Ultra-Rot-Spektren der Phosphorin-Derivate

Abbildungen 15,16 und 17 zeigen die Ultra-Rot-Spektren des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins, des 2,4,6-Triphenyl-benzols und des 2,4,6-Triphenyl-pyridins. Der Vergleich zeigt, daß das Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins dem des Benzols ähnlicher ist als dem des Pyridins. Das Phosphorin scheint danach trotz größerer Masse und Atom-Radius des Phosphors dem Benzol ähnlicher als das Pyridin. Durch zwei Absorptionen bei 1350 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} unterscheidet sich das Spektrum des Phosphorins wesentlich von dem des Benzols. Diese mittlere bis schwache Absorption im Gebiet von $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ findet sich auch bei allen Ultra-Rot-Spektren der übrigen Phosphorine (Abb.18 bis Abb.31). Wenn man den Phosphorinen eine charakteristische Absorption zuordnen will, so kann dies nur in diesem Gebiet geschehen. Leider absorbieren dort sehr viele Schwingungen, unter anderen die der Methyl-Gruppe, sodaß die Absorption zum Erkennen eines Phosphorins schwerlich auszuwerten ist.

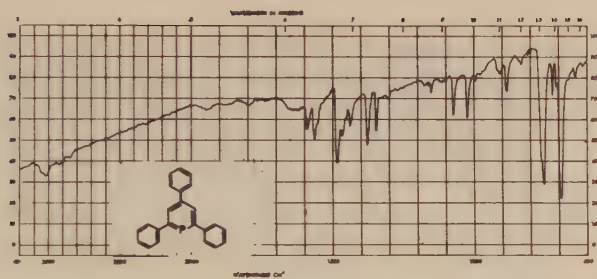


Abb.15 IR-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins

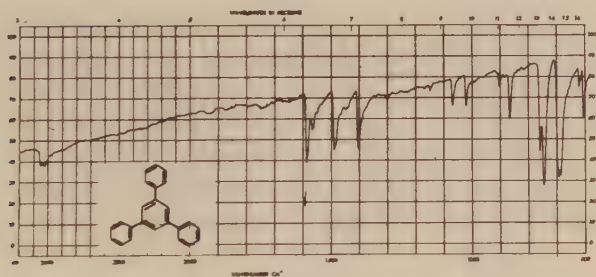


Abb.16 IR-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-benzols

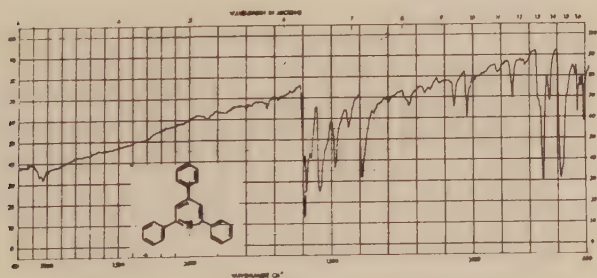


Abb.17 IR-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-pyridins

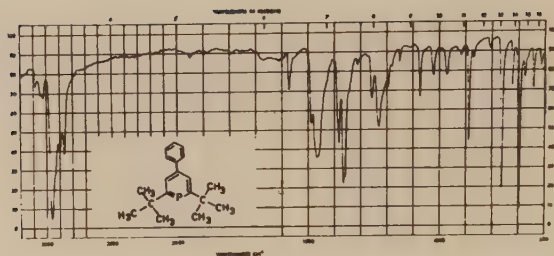


Abb.18 IR-Spektrum des 2,6-Ditert.butyl-4-phenylphosphorins

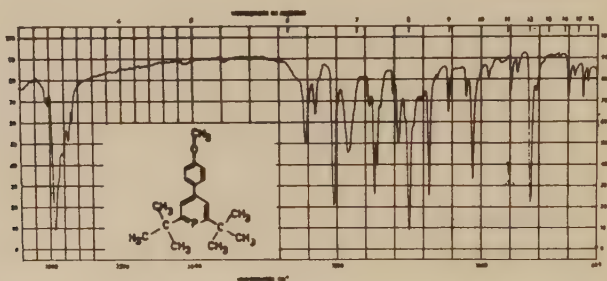


Abb.19 IR-Spektrum des 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenylphosphorins

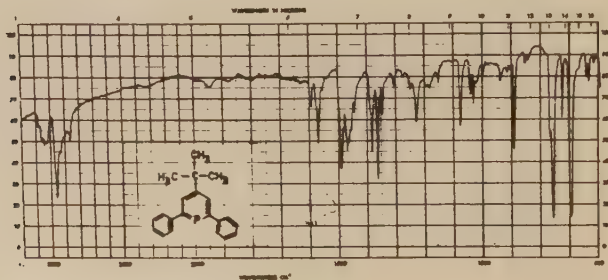


Abb.20 IR-Spektrum des 2,6-Diphenyl-4-tert.butylphosphorins

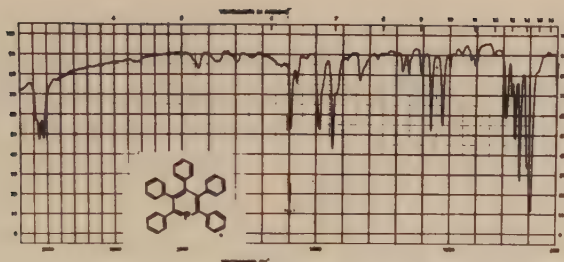


Abb.21 IR-Spektrum des 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-phosphorins

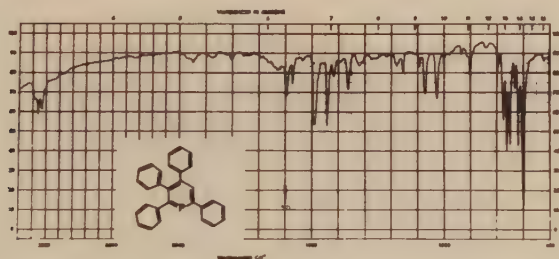


Abb.22 IR-Spektrum des 2,3,4,6-Tetraphenyl-phosphorins

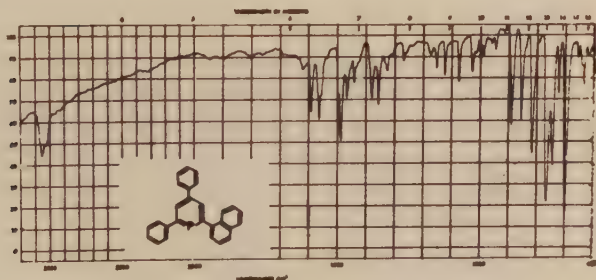


Abb.23 IR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-naphthyl-1-phosphorins

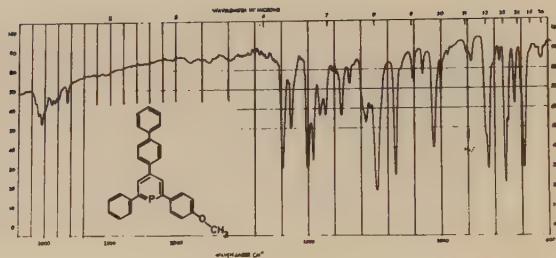


Abb.24 IR-Spektrum des 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxyphenyl-phosphorins

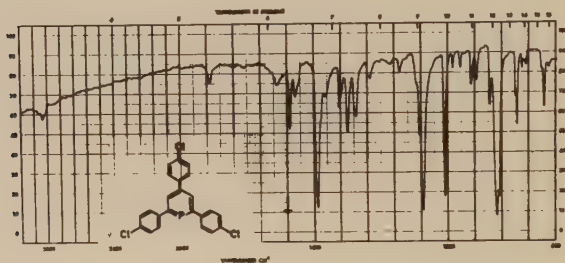


Abb.25 IR-Spektrum des Tris-2,4,6-p-chlorophenyl-phosphorins

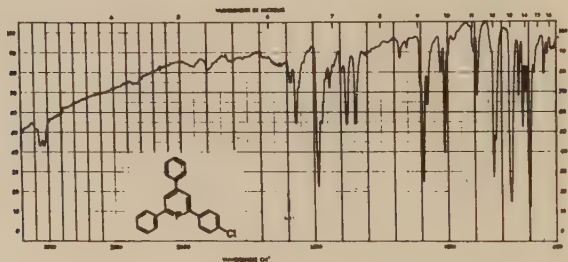


Abb.26 IR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-chlorophenyl-phosphorins

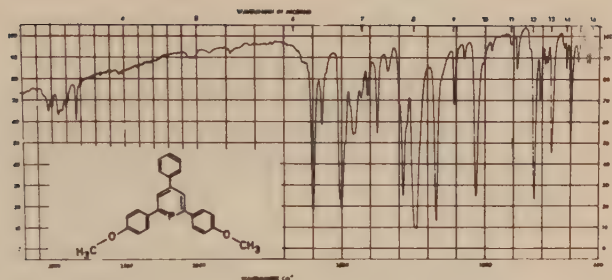


Abb.27 IR-Spektrum des 4-Phenyl-2,6-di-p-methoxyphenylphosphorins

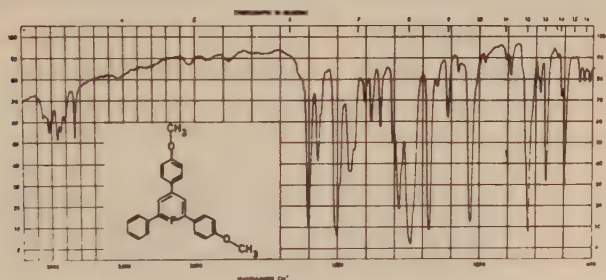


Abb.28 IR-Spektrum des 2-Phenyl-4,6-di-p-methoxyphenylphosphorins

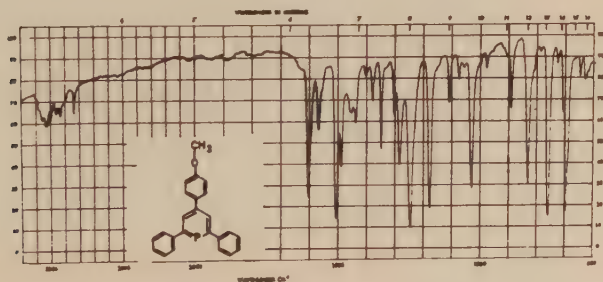


Abb.29 IR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-methoxyphenylphosphorins

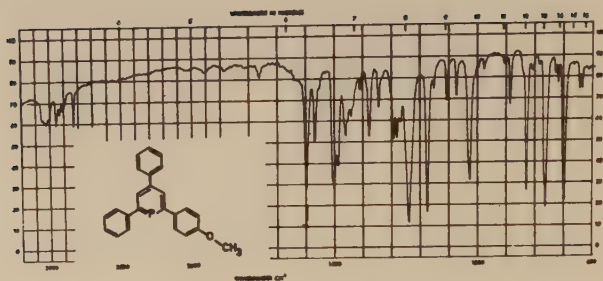


Abb.30 IR-Spektrum des 2,6-Diphenyl-4-p-methoxyphenylphosphorins

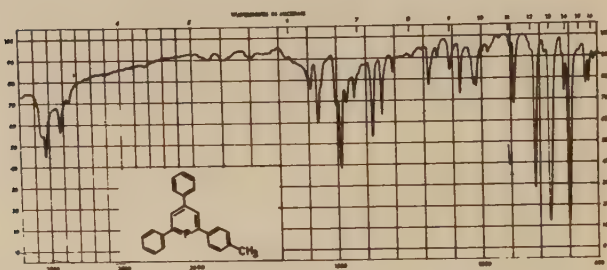


Abb.31 IR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-methylphenylphosphorins

1.4 Elektronen-Spektren

Das Absorptionsmaximum des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins im nahen UV (Abb.32) ist, wie G.Märkl²⁾ berichtet, im Vergleich zum 2,4,6-Triphenyl-benzol (Abb.33) und zum 2,4,6-Triphenyl-pyridin (Abb.34) um 24 nm bathochrom verschoben. Eine ähnliche bathochrome Verschiebung durch eine P=C-Bindung war schon bei den Phosphamethincyaninen¹⁾ beschrieben worden.

Bei den Phosphorinen (32) bis (45) ist die Lage des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten im Bereich von 264 nm bis 300 nm verändert. Am deutlichsten wird der Einfluß der Substituenten bei Verbindung (34) und (32) oder (33). Wird im 2,4,6-Triphenyl-phosphorin eine Phenyl-Gruppe in 4-Stellung durch eine t-Butyl-Gruppe ersetzt, so verschiebt sich das Maximum hypsochrom um 10 nm. Werden dagegen die beiden Phenyl-Gruppen in 2,6-Stellung durch zwei t-Butyl-Gruppen ersetzt, so wird das Maximum bathochrom um 10 nm verschoben.

Vergleicht man die Form der Absorptionsbande des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins (Abb.32) mit der des 2,4,6-Triphenyl-benzols (Abb.33) und der des 2,4,6-Triphenyl-pyridins (Abb.34), so ist die Bande des Pyridins am stärksten strukturiert. Durch die geringe Symmetrie des π -Elektronen-Systems im Pyridin sind Übergangsverbote gelockert, die bei dem Benzol aus Symmetrie-Gründen bestehen. Auch bei den Banden des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins (Abb.32) und der der übrigen Phosphorine (32) bis (45) (Abb.36 bis Abb.48) sind gewisse Strukturen in Form von Schultern zu erkennen. Doch muß man aus der größeren Symmetrie der Banden auf eine geringere Störung der Symmetrie des π -Elektronen-Systems schließen, als sie bei den substituierten Pyridinen vorliegt.

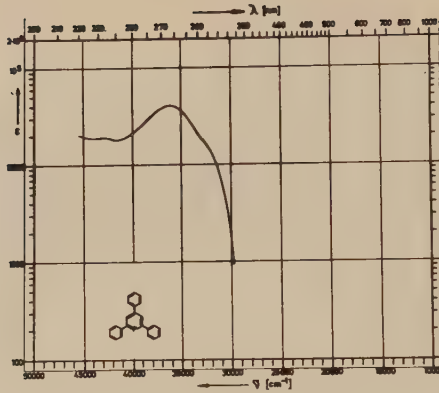


Abb.32 UV-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins

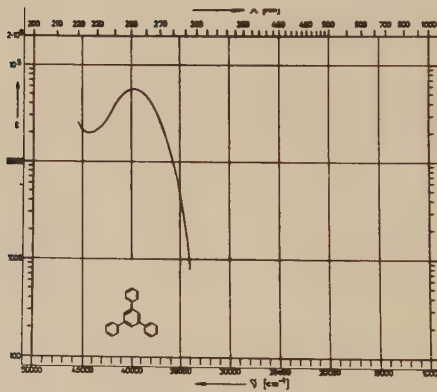


Abb.33 UV-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-benzols

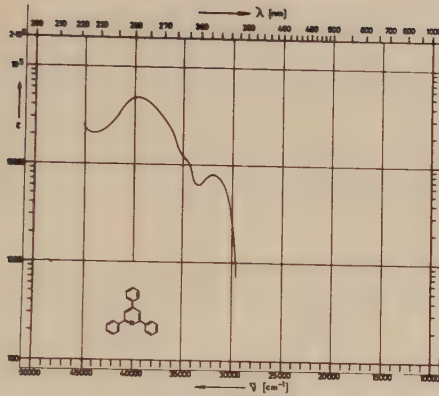


Abb.34 UV-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-pyridins

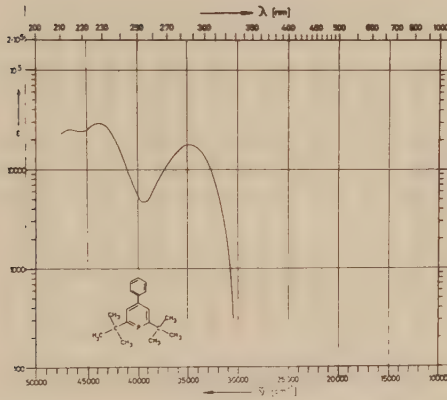


Abb.35 UV-Spektrum des 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorins

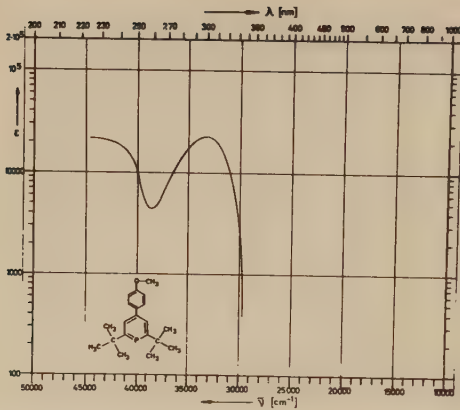


Abb.36 UV-Spektrum des 2,6-Di-tert.butyl-4-p-methoxyphenyl-phosphorins

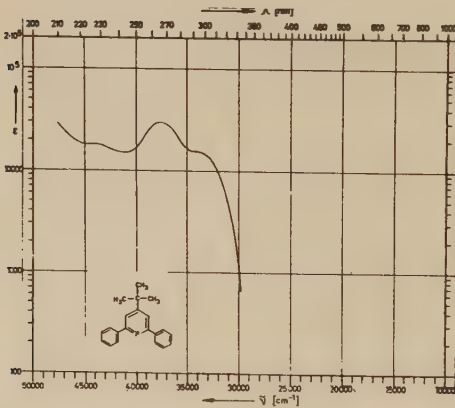


Abb.37 UV-Spektrum des 2,6-Diphenyl-4-tert.butylphosphorins

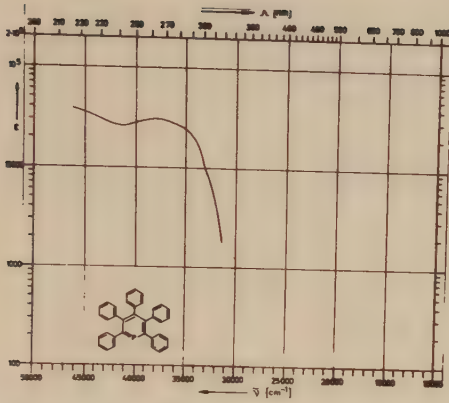


Abb.38 UV-Spektrum des 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-phosphorins

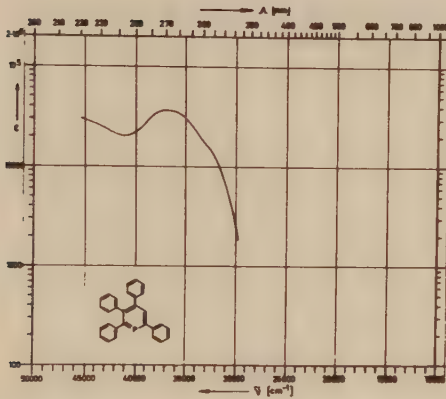


Abb.39 UV-Spektrum des 2,3,4,6-Tetraphenyl-phosphorins

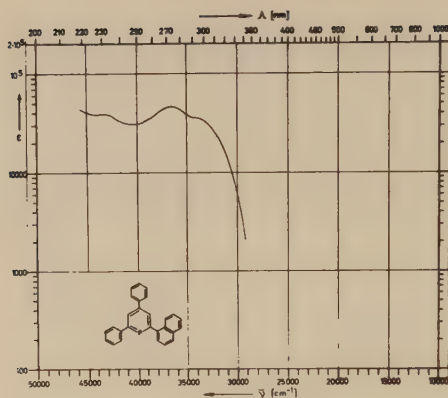


Abb.40 UV-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-naphthyl-1-phosphorins

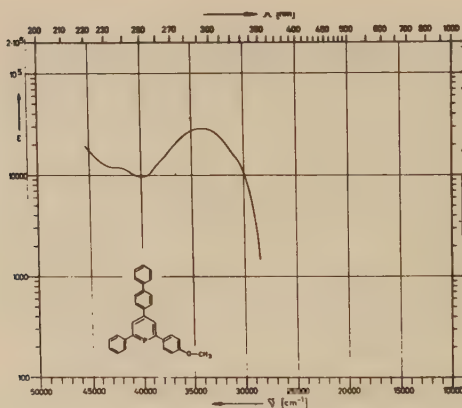


Abb.41 UV-Spektrum des 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxy-phenyl-phosphorins

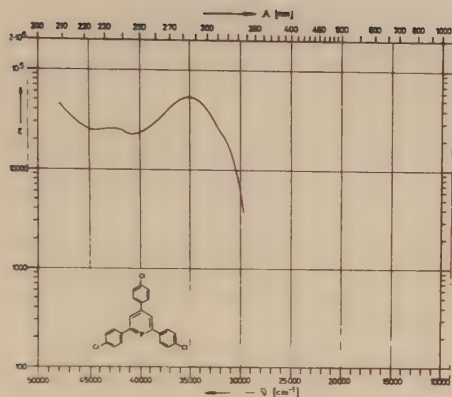


Abb. 42 UV-Spektrum des Tris-p-chlorphenyl-phosphorins

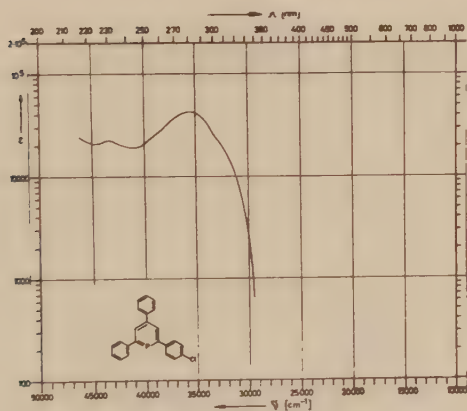


Abb. 43 UV-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-chlorphenyl-phosphorins

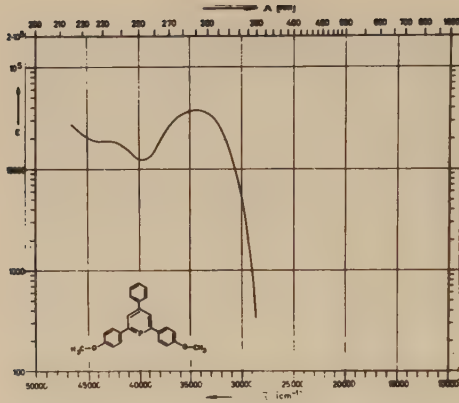


Abb.44 UV-Spektrum des 4-Phenyl-2,6-di-p-methoxyphenylphosphorins

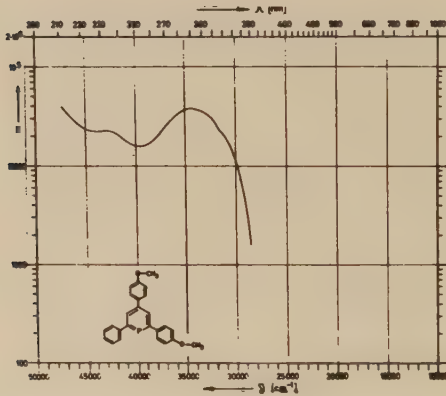


Abb.45 UV-Spektrum des 2-Phenyl-4,6-di-p-methoxyphenylphosphorins

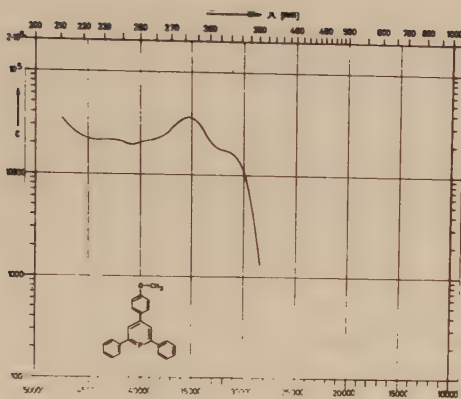


Abb.46 UV-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-methoxyphenylphosphorins

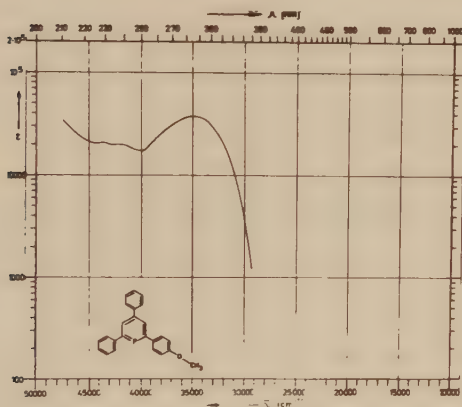


Abb.47 UV-Spektrum des 2,6-Diphenyl-4-p-methoxyphenylphosphorins

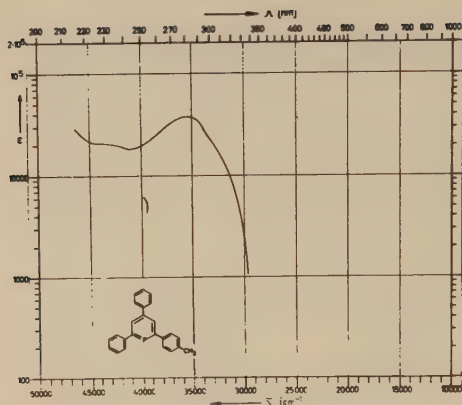


Abb.48 UV-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-methyl-phenyl-phosphorins

1.5 NMR-Messungen

Kernmagnetische Resonanz Messungen der Phosphorine zeigen eine deutliche Unterscheidung der Protonen am Phosphorin-Ring und denen an den Phenyl-Ringen. Wie G. Märkl²⁾ berichtet, absorbieren die beiden Protonen im Phosphorin-Ring des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins bei besonders niedrigen Resonanzfeldstärken, nämlich bei τ -1,9 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 6 cps. Bei gleichen Feld absorbieren auch als Multiplett die beiden Protonen des Pyridin-Ringes im 2,4,6-Triphenyl-pyridin.

Phosphorin-Derivate, die in 3- und 5-Stellung Protonen tragen, zeigen alle das Dublett um τ -2 ppm im NMR-Spektrum. Die Absorption hängt jedoch von den Substituenten ab. Während z.B. 2,6-Diphenyl-4-p-methoxyphenyl-phosphorin bei gleichem Feld absorbiert wie 2,4,6-Triphenyl-phos-

phorin, liegt das Dublett des 2,6-Di-p-methoxyphenyl-4-phenyl-phosphorins bei τ -2,0 ppm, das des 2,6-Ditert-butyl-4-p-methoxyphenyl-phosphorins bei τ -2,07 ppm und das des 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorins bei τ -2,08 ppm mit den gleichen Kopplungskonstanten.

Abbildung 49 zeigt als Beispiel ein NMR-Spektrum des 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorins

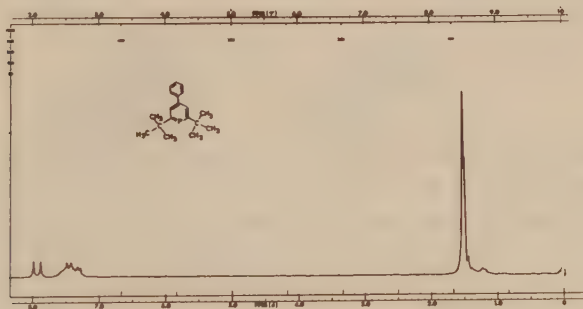


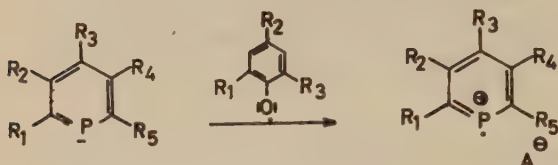
Abb. 49 NMR-Spektrum des 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorins

1.6 Reaktion der Phosphorin-Derivate mit Phenoxy-Radikalen

Phosphorin-Derivate lassen sich im Gegensatz zu den Phosphamethincyaninen sowohl durch vorsichtige Oxidation mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxy¹¹⁾, als auch durch Reduktion mit Kalium¹²⁾ in stabile Radikale überführen.

Werden Phosphorin-Derivate mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxy in Benzol bei 20° vermischt, so entsteht unter sofortiger Entfärbung der roten Phenoxy-Lösung eine

beständige grünlichgelbe Lösung, die aufgrund des Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrums ein Phosphor-Radikal enthält.



Im Falle des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins beträgt die Kopplungskonstante a_p 23,2 Gauss. Das gleiche Spektrum erhält man bei der Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-phosphorin mit 2,6-Bis-pentadeuteriophenyl-phenoxy¹³⁾, 2,6-Diphenyl-4-tert.butyl-phenoxy und (¹⁷O)-2,4,6-Triphenyl-phenoxy.

Dies beweist, daß das ESR-Signal des Phosphorin-Radikals unabhängig vom oxidierenden Phenoxy-Radikal ist. Da der Sauerstoff nicht mit dem Phosphor koppelt, scheint er auch nicht chemisch verbunden zu sein. 2,4,6-Tritert.butyl-phenoxy oder 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phenoxy reagieren nicht mit 2,4,6-Triphenyl-phosphorin. Andererseits reagieren 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorin und 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenyl-phosphorin nicht mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxy. Sterische Behinderung muß angenommen werden.

Eine Weiterreaktion des 2,4-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorins mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxy über die Radikal-Stufe hinaus infolge zu großer Potentialdifferenzen kann ausgeschlossen werden. 2,4,6-Tri-p-methoxyphenyl-

phenoxy und 2,4,6-Tritert.butyl-phenoxy gaben kein ESR-Signal mit 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxy-phenyl-phosphorin.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Kopplungskonstante einiger Phosphorin-Radikale. Abbildungen 49 bis 53 zeigen die ESR-Spektren einiger Phosphorin-Radikale.

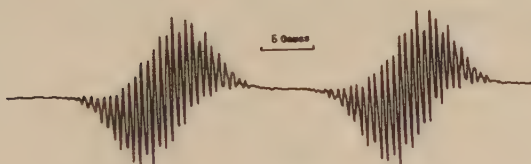


Abb.50 ESR-Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-phosphorin Radikal

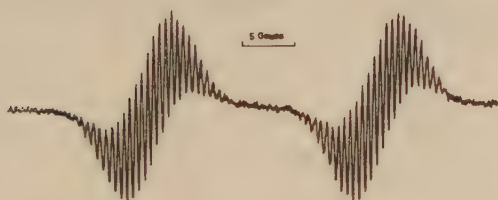


Abb.51 ESR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-6-p-chlor-phenyl phosphorin-Radikals

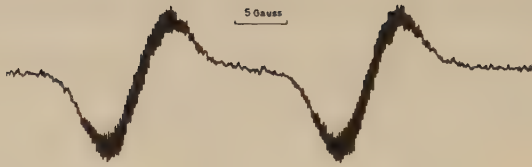


Abb.52 ESR-Spektrum des 2,4-Di-p-methoxyphenyl-6-phenylphosphorin-Radikals

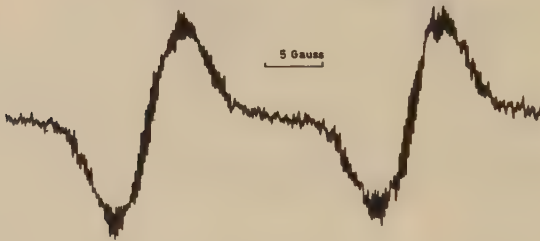
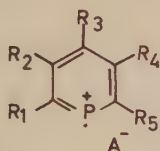


Abb.53 ESR-Spektrum des 4-Phenyl-2,6-di-p-methoxyphenylphosphorin-Radikal



Abb.54 ESR-Spektrum des 2,3,4,6-Tetraphenyl-phosphorin-Radikals

Tab. 3



Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	a _P ⁺ Gauss
46						2 5
47				H		2 3,7
48		H		H		2 3,2
49		H		H		2 2,3
50		H		H		2 2,3
51		H		H		2 2

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	a _P ⁺ Gauss
52		H		H		21,8
53		H		H		21,7
54		H		H		21,6
55		H		H		21,6

⁺) Die Werte besitzen eine Fehlergrenze von 0,5 Gauss

4.0 Zusammenfassung

I. Die allgemeinen Bedingungen der Phosphamethincyanin-Synthese sind untersucht worden. Eine Reihe von Verbindungen mit der 2-Chlor-imanium-Gruppierung wurden der Synthese unterworfen.

5 Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborate (Verbindungen 2 bis 6) sind dargestellt und durch Ultra-Rot- und Elektronen-Spektren beschrieben worden. Die Elektronen-Spektren dieser Verbindungen zeigen eine Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von den Substituenten R_1 und R_2 . Diese Beobachtungen sind durch den Brunings-Corwin-Effekt erklärt worden.

Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethincyanin-perchlorat ist synthetisiert und beschrieben worden.

Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Phosphamethincyanin-Synthese bewiesen eine stabile Zwischenverbindung, deren Struktur man mit (N-Äthyl-2-chlor-1,2-dihydrobenzthiazol-2)-trimethylol-phosphonium-tetrafluoroborat annehmen muß.

Eine neuartige Entalkylierung von (8-Methoxy-2-chlor-1,2-dihydrochinolin-2)-trimethylol-phosphonium-tetrafluoroborat zu 2-Chlor-8-methoxy-chinolin ist bei der Phosphamethincyanin-Synthese beobachtet worden. Die gleiche Reaktion war als Nebenreaktion bei der Synthese von Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin unter Bildung von 2-Chlor-N-methyl-benzimidazol abgelaufen.

Versuche mit Verbindungen, die die 2-Chlor-imanium-Gruppierung besitzen, zeigten, daß die Phosphamethincyanin-Synthese durch die Struktur der Zwischenverbindung, die mangelnde mesomere Stabilisierung der Endprodukte, sowie durch sterische Behinderung stark eingeengt ist.

II. Vierzehn neue Phosphorin-Derivate sind synthetisiert und durch Ultra-Rot- und Elektronen-Spektren beschrieben worden.

Zur Synthese der Phosphorine (32) und (33) sind 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-pyrylium-fluoborat und 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenyl-pyrylium-fluoborat aus den entsprechenden Diketonen neu hergestellt worden.

Phosphorin-Derivate ließen sich mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl zu stabilen Radikalen oxidieren.

Das Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrum von 10 Phosphorin-Radikalen ist aufgenommen und mit den Kopplungskonstanten beschrieben worden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Schmelzpunkte

wurden nicht korrigiert. Sie wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Verbrenungsanalysen

sind bei Dr.Ing.A.Schoeller, Kronach/Obf., A.Bernhardt, Mühlheim/Ruhr, Dr.O.Pfundt, Göttingen und bei Dr.Walisch, Institut für organische Chemie, Saarbrücken ausgeführt.

Ultra-Rot-Spektren

sind aufgenommen mit dem Spektrographen Beckmann IR-8.

Elektronen-Spektren

wurden vermessen am Spektrographen Cary 14.

Elektronen-Spin-Resonanz-Spektren

wurden am Varian V4501/A vermessen.

NMR-Spektren

sind aufgenommen mit dem Gerät Varian S60A.

Beschreibung der Versuche

1.0 Darstellung der Bis(1,3-dialkyl-benzimidazol-2)- phosphamethincyanin-tetrafluorborat (Allgm.Vorschrift)

50 mMol 2-Chlor-1,3-dialkyl-benzimidazolium-tetrafluorborat werden in 50ml Dimethylformamid gelöst und mit 32,5 mMol Trimethylol-phosphin versetzt. 75 mMol Äthyl-diisopropylamin werden bei 20° unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 Minuten auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0° abgekühlt und langsam mit 30 g Natriumfluorborat in 300 ml stickstoffgespülten Wasser versetzt. Nach 12 Stunden bei 0° wird das ausgefallene gelbe Phosphamethincyanin abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in wenig Dimethylformamid gelöst, mit natriumfluorborathaltigen Wasser umgefällt, abfiltriert, gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

1.1 Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborat

12,9 g (50mMol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-benzimidazolium-BF₄

4 g (32,5mMol) Trimethylol-phosphin

9,7 g (75mMol) Äthyl-diisopropyl-amin

Ausbeute: 3,7 g (36% d.Th.)

Fp = 210-211,5° C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.6

Elektronen-Spektrum: Abb.1

Analyse (C₁₃H₂₀N₄P)BF₄ (410,2) Ber.:C 52,71 H 4,91

Gef.:C 52,7 H 4,95

1,2 Bis(1-methyl-3-äthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluorborat

13,6 g (50 mMol) 2-Chlor-1-methyl-3-äthyl-benzimidazolium-tetrafluorborat, 4 g (32,5 mMol) Trimethylol-phosphin,

9,7 g (75 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin, 50 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 2,2 g (20% d.Th.)

Fp = 187,5-188,5°C.

Ultra-Rot-Spektren: Abb.7

Elektronen-Spektrum: Abb.2

Analyse: $(C_{20}H_{24}N_4P)BF_4$ (438,2) Ber.: C 54,82 H 5,52
Gef.: C 54,3 H 5,2

1.3 Bis(1-methyl-3-isopropyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat

14,8 g (50 mMol) 2-Chlor-1-methyl-3-isopropyl-benzimidazolium-tetrafluoborat, 4 g (32,5mMol) Trimethylol-phosphin, 9,7 g (75 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin, 50 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 2,3 g (20% d.Th.)

Fp = 180-181,5°C.

Ultra-Rot-Spektren: Abb.8

Elektronen-Spektrum: Abb.3

Analyse: $(C_{22}H_{28}N_4P)BF_4$ (438,2) Ber.: C 56,66 H 6,05
Gef.: C 56,1 H 6,06

1.4 Bis(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat

5,7 g (20 mMol) 2-Chlor-1,3-diäthyl-benzimidazolium- BF_4 , 1,6 g (13 mMol) Trimethylol-phosphin, 3,9 g (30 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin, 20 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 0,7 g (15% d.Th.)

Fp = 162,5-164°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.9

Elektronen-Spektrum: Abb.4

Analyse: $(C_{22}H_{28}N_4P)BF_4$ (438,2) Ber.: C 56,66 H 6,05
Gef.: C 56,7 H 6,08

1.5 Bis(1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazol-3)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat

9,5 g (30 mMol) 2-Chlor-1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazolium-tetrafluoborat, 2,5 g (20 mMol) Trimethylol-phosphin, 30 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 1,1 g (15% d.Th.)

Fp = 172-173°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.10

Elektronen-Spektrum: Abb.5

Analyse: $(C_{24}H_{32}N_4P)BF_4$ (494,5) Ber.: C 58,32 H 6,53
Gef.: C 58,1 H 6,23

2.0 Darstellung der 1-Methyl-2-chlor-3-alkyl-benzimidazolium-tetrafluoborat (Allgem.Vorschrift)

0,1 Mol Dimethylformiat-acidium-tetrafluoborat (öliges Produkt aus Vorschrift 4.0) werden unter Rühren mit 0,1 Mol 2-Chlor-N-alkyl-benzimidazol in 50 ml trockenen Äthylenchlorid versetzt und 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten werden 100 ml Äther zugesetzt. Das ausgefallene kristalline Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, 3 mal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.1 2-Chlor-1,3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluoborat

16,6 g (0,1 Mol) 2-Chlor-N-methyl-benzimidazol

16,1 g (0,1 Mol) Dimethylformiat-acidium-tetrafluoborat

Ausbeute: 24 g (93% d.Th.)

2.2 2-Chlor-1-methyl-3-äthyl-benzimidazolium-tetrafluoborat

18 g (0,1 Mol) 2-Chlor-N-äthyl-benzimidazol

16,1 g (0,1 Mol) Dimethylformiat-acidium-tetrafluoborat

Ausbeute: 25 g (92% d.Th.)

2.3 2-Chlor-1-methyl-3-isopropyl-benzimidazolium-
tetrafluoborat

19,4 g (0,1 Mol) 2-Chlor-N-isopropyl-benzimidazol,
16,1 g (0,1 Mol) Dimethylformiat-acidium-tetrafluoborat
Ausbeute: 27 g (92% d.Th.)

3.0 Darstellung von 1-Äthyl-2-chlor-3-alkyl-benz-
imidazolium-tetrafluoborat (Allgem.Vorschrift)

0,3 Mol Triäthyloxonium-tetrafluoborat werden mit 0,25 Mol 2-Chlor-N-alkyl-benzimidazol in 100 ml trockenen Äthylenchlorid versetzt. Das Gemisch wird 5 Minuten zum Sieden erwärmt, mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 2 Stunden bei 0°C aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.1 2-Chlor-1-äthyl-3-methyl-benzimidazolium-
tetrafluoborat

41,5 g (0,25 Mol) 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol,
57 g (0,3 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoborat
Ausbeute: 66,5 g (98% d.Th.)

3.2 2-Chlor-1,3-diäthyl-benzimidazolium-tetrafluoborat

45 g (0,25 Mol) 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol,
57 g (0,3 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoborat
Ausbeute: 68 g (95% d.Th.)

3.3 2-Chlor-1-äthyl-3-isopropyl-benzimidazolium-
tetrafluoborat

48,5 g (0,25 Mol) 1-Isopropyl-2-chlor-benzimidazol,
57 g (0,3 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoborat
Ausbeute: 77 g (99% d.Th.)

4.0 Darstellung von N-Alkyl-2-chlor-benzimidazol

(Allgemeine Vorschrift)

4.01 2-Amino-N-alkyl-anilin

1 Mol o-Chlor-Nitrobenzol werden in 150 ml Äthanol gelöst und mit 3,6 Mol wäßriger Alkyl-amin-Lösung 18 Stunden bei 160°C im Autoklaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ölige Phase in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 500 ml Äthanol aufgenommen und nach Zusatz von Raney-Nickel bei 20°C mit Wasserstoff (150-160 atm) hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird das Raney-Nickel abfiltriert, Äthanol abdestilliert und der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen.

4.02 3-Alkyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2

1 Mol 2-Amino-N-alkyl-anilin wird mit 2 Mol Harnstoff unter Stickstoff 2 Stunden auf 170-180°C erwärmt. Die noch warme farblose Schmelze wird in 1 Liter 2n Natronlauge gegeben und bei 0°C mit 200 ml Eisessig (p_H 3-4) neutralisiert. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.

4.03 1-Alkyl-2-chlor-benzimidazol

1 Mol N-Alkyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2 wird mit 1,3 Mol Phosphoroxychlorid 4 Stunden auf 130°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 1,5 Kg Eis gegeben und mit 400 ml Methylenchlorid versetzt und unter Rühren bei 0-20°C mit gesättigter Soda-Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

4.10 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol

4.11 2-Amino-N-methyl-anilin

315 g (2 Mol) o-Chlor-nitrobenzol,
720 ml 40% ige wäßrige Methylamin-Lösung
Ausbeute: 170 g (Sdp. 128°/12mm Hg) 70% d.Th.

4.12 3-Methyl-1,2-dihydrobenzimidazol-2

170 g (1,4 Mol) 2-Amino-N-methyl-anilin,
180 g (3 Mol) Harnstoff
Ausbeute: 191 g (92,5% d.Th.)

4.13 1-Methyl-2-chlor-benzimidazol

191 g (1,3 Mol) N-Methyl-1,2-dihydrobenzimidazol-2,
237 g (1,56 Mol) Phosphoroxchlorid
Ausbeute: 159 g (74% d.Th.)

4.20 1-Athyl-2-chlor-benzimidazol

4.21 2-Amino-N-äthyl-anilin

157,5 g (1 Mol) o-Chlor-nitrobenzol,
215 ml 70%ige wäßrige Äthylamin-Lösung
Ausbeute: 104 g (Sdp. 133-134°/12 mm Hg) 77% d.Th.

4.22 3-Äthyl-1,2-dihydrobenzimidazol-2

104 g (0,77 Mol) 2-Amino-N-äthyl-anilin,
90 g (1,5 Mol) Harnstoff
Ausbeute: 113 g (91% d.Th.)

4.23 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol

113 g (0,7 Mol) N-Äthyl-1,2-dihydro-benzimidazol-2,
138 g (0,91 Mol) Phosphoroxchlorid
Ausbeute: 83 g (Sdp. 84-85°/0,02 mm Hg) 66% d.Th.

4.30 1-Isopropyl-2-chlor-benzimidazol

4.31 2-Amino-N-isopropyl-anilin

157,5 g (1 Mol) o-Chlor-nitrobenzol,
85 ml 70%ige wäßrige Isopropylamin-Lösung
Ausbeute: 60 g (Sdp. 128°/12 mm Hg) 40% d.Th.

4.32 3-Isopropyl-1,2-dihydrobenzimidazolon-2

60 g (0,4 Mol) 2-Amino-N-isopropyl-anilin,
48 g (0,8 Mol) Harnstoff
Ausbeute: 53,5 g (Fp = 125-127°C) 67% d.Th.

4.33 1-Isopropyl-2-chlor-benzimidazol

53,5 g (0,3 Mol) N-Isopropyl-1,2-dihydrobenzimidazolon-2,
59 g (0,39 Mol) Phosphoroxchlorid
Ausbeute: 28,1 g (50% d.Th.)
Fp = 59-60°C, Sdp. 170-171°/17 mm Hg

5.0 Darstellung von Bis(6-R-N-äthyl-chinolin-2)-

phosphamethincyanin-perchlorat (Allgem.Vorschrift)

30 mMol 6-R-2-chlor-N-äthyl-chinolinium-tetrafluoborat werden zu 19,5 mMol Trimethylol-phosphin in 30 ml Dimethylformamid gegeben. Bei 0°C werden unter Stickstoff und Rühren 45 mMol Äthyl-diisopropyl-amin zugetropft. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml stickstoffgespülten Wasser versetzt. Nach 2 Stunden werden die Kristalle abgesaugt, mit Benzol und Äther gut gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Umfällen mit Natriumperchlorat: Ein Gramm Phosphamethincyanin-tetrafluoborat werden in 5 ml Dimethylformamid heiß gelöst, filtriert und mit 10 ml einer heißgesättigten Natriumperchlorat-Dimethylformamid-Lösung versetzt. Man läßt erkalten und verdünnt mit 50 ml Wasser. Anschließend wird aus Dimethylformamid umkristallisiert.

5.1 Bis(6-brom-N-äthyl-chinolin-2)-phosphamethin-
cyanin-perchlorat

10,5 g (30 mMol) 6-Brom-2-chlor-N-äthyl-chinolinium-tetrafluoborat, 2,4 g (19,5 mMol) Trimethylol-phosphin, 5,8 g (45 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin, 30 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 5 g (56,5 d.Th.)

Fp = 219-221°C, Zersetzung oberhalb 200°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.12

Elektronen-Spektrum: Abb.11

Analyse: $(C_{22}H_{20}ON_2PBr_2)ClO_4$ (602,7)

Ber.: C 43,85 H 3,35 P 5,4 N 4,65 Br 26,52

Gef.: C 43,74 H 3,36 P 5,3 N 4,47 Br 26,59

5.2 Bis(6-Acetamino-N-methyl-chinolin-2)-phospha-
methincyanin-tetrafluoborat

16,6 g (50 mMol) 6-Acetamino-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat, 4 g (32,5 mMol) Trimethylol-phosphin, 9,7 g (75 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin, 50 ml Dimethylformamid.

Ausbeute: 9,1 g (70% d.Th.)

Die Verbindung wurde nicht analysenrein dargestellt.

6.0 N-Alkyl-2-chlor-6-R-chinolinium-tetrafluoborat
(Allgemeine Vorschrift)

0,12 Mol Triäthylloxonium-tetrafluoborat oder 0,12 Mol Dimethylformiat-acidium-tetrafluoborat werden mit 0,1 Mol 2-Chlor-6-R-chinolin in 100-200 ml trockenem Äthylenchlorid versetzt. Das Gemisch wird 5 Minuten zum Sieden erwärmt, mit 50-100 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 6 Stunden bei 0°C aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit viel Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.1 6-Brom-2-chlor-N-äthyl-chinolinium-tetrafluoborat

24,2 g (0,1 Mol) 6-Brom-2-chlor-chinolin,
23 g (0,12 Mol) Triäthylloxonium-tetrafluoborat
Ausbeute: 31,5 g (90% d. Th.)

6.2 6-Acetamino-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat

21,9 g (0,1 Mol) 6-Acetamino-2-chlor-chinolin
19,5 g (0,12 Mol) Dimethylformiat-acidum-tetrafluoborat
Ausbeute: 30,5 g (95% d.Th.)

6.3 6-Nitro-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat

20,7 g (0,1 Mol) 6-Nitro-2-chlor-chinolin,
19,5 g (0,12 Mol) Dimethylformiat-acidum-tetrafluoborat
Ausbeute: 30 g (97% d.Th.)

6.4 8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat

19,2 g (0,1 Mol) 8-Methoxy-2-chlor-chinolin,
19,5 g (0,12 Mol) Dimethylformiat-acidum-tetrafluoborat
Ausbeute: 28 g (95% d.Th.)

7.0 2-Chlor-6-brom-chinolin

7.1 6- Brom-chinolin

86 g (0,5 Mol) p-Brom-anilin, 184 g (2 Mol) Glycerin,
150 g (1,5 Mol) konz. Schwefelsäure und 55 g (0,45 Mol)
Nitrobenzol werden im 4-5 Stunden auf 180°C erwärmt.
Durch Wasserdampfdestillation wird überschüssiges Nitro-
benzol übergetrieben. Nachdem das zurückbleibende Gemisch
mit 130 g Natriumhydroxyd in 250 ml Wasser alkalisch
gemacht wurde, wird 6-Brom-chinolin mit Wasserdampf
überdestilliert. Das Destillat wird mit Äther extra-
hiert. Die Äther-Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet,
das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im
Vakuum destilliert.

Ausbeute: 76 g (73% d.Th.), Sdp. 67-74°/0,01 mm Hg.

7.2 6-Brom-N-methyl-1,2-dihydrochinolon-2

150 g (0,72 Mol) 6-Brom-chinolin werden mit 91 g (0,72 Mol) Dimethylsulfat langsam versetzt und unter Rühren auf 90°C erwärmt. Anschließend tropft man bei 0°C unter Rühren gleichzeitig eine Lösung von 480 g (1,46 Mol) rotes Blutlaugensalz in 1,2 Liter Wasser und 120 g (3 Mol) Natriumhydroxyd in 200 ml Wasser zu. Nach 14 stündigem Stehen bei 20°C wird der Niederschlag abfiltriert, in Methylenchlorid aufgenommen und über eine Aluminiumoxyd-Säule gereinigt.

Ausbeute: 115 g (70% d.Th.)

7.3 6-Brom-2-chlor-chinolin

107 g (0,45 Mol) 6-Brom-N-methyl-1,2-dihydrochinolon-2 werden mit 47 g (0,45 Mol) Phosphorpentachlorid und 10 g Phosphoroxychlorid 4 Stunden auf 170°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform extrahiert und die Chloroform-Phase über eine Kiesel-Gel Säule gereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 61,5 g (56,5% d.Th.)

8.0 2-Chlor-6-nitro-chinolin

8.1 6-Nitro-N-methyl-1,2-dihydrochinolon-2

140 g (0,22 Mol) N-Methyl-1,2-dihydrochinolon-2 werden in 920 ml Salpetersäure (d=1,41) suspendiert und unter Rühren langsam auf 130°C erwärmt. Nachdem die Reaktion unter Bildung nitroser Gase eingesetzt hat, wird noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 2,5 Kg Eis gegossen, abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak und Wasser neutral gewaschen und im Vakuum scharf getrocknet.

Ausbeute: 173 g (94% d.Th.)

8.2 2-Chlor-6-nitro-chinolin

39,4 g (0,19 Mol) 6-Nitro-N-methyl-1,2-dihydrochinolon-2 werden in 250 ml o-Dichlor-benzol suspendiert und mit 51,5 g (0,21 Mol) Brenzkatechinphosphortrichlorid in 90 ml o-Dichlorbenzol versetzt. Unter Rühren wird das Gemisch auf 140-150°C erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen und durch Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol gereinigt.

Ausbeute: 29,8 g (74% d.Th.)

9.0 2-Chlor-6-acetamino-chinolin

41,4 g (0,2 Mol) (2-Chlor-6-nitro-chinolin werden in 500 ml Aceton suspendiert und mit Raney-Nickel im Autoklaven bei 20°C mit Wasserstoff (45 atm) hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird vom Raney-Nickel abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 150 ml Pyridin aufgenommen. 32 g Acetylchlorid werden bei 0-10°C zugeotropft. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 20°C gerührt wurde, wird es auf 300 g Eis gegeben. Der Niederschlag wird in 300 ml Äthylenchlorid aufgenommen. Nachdem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 50% Methanol-Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 38 g (87% d.Th.)

10.0 2-Chlor-8-metoxy-chinolin

10.1 8-Methoxy-N-methyl-chinolon-2

72,5 g (0,5 Mol) 8-Hydroxy-chinolin in 200 ml Methanol werden mit 0,5 Mol Natriummethylat (11,5 g Natrium in Methanol gelöst) unter Rühren versetzt. Das Methanol wird anschließend aus dem Gemisch abdestilliert. Nach-

dem der Rückstand mit 400 ml Benzol versehen worden ist, werden 189 g (1,5 Mol) Dimethylsulfat langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird das Chinolinium-Salz mit 0,8 Liter Wasser extrahiert. Diese Lösung wird zusammen mit 400 ml 4 n Natronlauge unter Rühren zu einem Gemisch aus 331 g roten Blutlaugen-Salz in 800 ml Wasser und 700 ml Benzol langsam zugetropft. Die Benzol-Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 37,8 g (40% d.Th.), Sdp. 144-146°/0,4 mm Hg.

10.2 2-Chlor-8-methoxy-chinolin

47,5 g (0,25 Mol) 8-Methoxy-N-methyl-1,2-dihydrochinolon-2 und 73,2 g (0,3 Mol) Brenzkatechinphosphortrichlorid werden in 400 ml o-Dichlor-benzol langsam auf 145°C erwärmt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 47 g (91% d.Th.), Sdp. 128°/0,05 mm Hg.

11.0 Nebenprodukte bei der Phosphamethincyanin-Synthese mit 8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat

48,4 g (0,2 Mol) 8-Methoxy-2-chlor-N-methyl-chinolinium-tetrafluoborat, 16 g (0,13 Mol) Trimethylol-phosphin und 39 g (0,3 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin werden in 150 ml Dimethylformamid nach Vorschrift 5.0 umgesetzt. Die Aufarbeitung mit Wasser ergab eine nur mit wenig Phosphamethincyanin verunreinigtes Produkt, dessen Ultra-Rot-Spektrum keine Absorption bei 1660 cm^{-1} zeigt. Umkristallisation aus Methanol ergab ein farbloses Produkt, dessen Ultra-Rot-Spektrum identisch ist mit dem des 8-Methoxy-2-chlor-chinolins.

Ausbeute: 23,2 g (60% d.Th.), Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOCl}$

Ber.: C 62,02 H 4,16 N 7,23 Cl 18,31

Gef.: C 62,13 H 4,22 N 7,28 Cl 18,35

12.0 Nebenprodukt bei der Phosphamethincyanin-Synthese
mit 1,3-Dimethyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoborat

Bei der Synthese von Bis(1,3-dimethyl-benzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoborat nach Vorschrift 1.1 wurde ein farbloses Nebenprodukt isoliert, dessen Ultra-Rot-Spektrum identisch mit dem des 2-Chlor-N-methyl-benzimidazols ist.

Ausbeute: 0,85 g (10% d.Th., bezogen auf das eingesetzte 1,3-Dimethyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoborat)

Analyse: $C_8H_7N_2Cl$ (166,6)

Ber.: C 57,67 H 4,24 N 16,81 Cl 21,28

Gef.: C 58,0 H 4,44 N 16,66 Cl 21,12

13.0 Darstellung der Phosphorin-Derivate

(Allgemeine Vorschrift)

20 mMol Pyrylium-Salz werden mit 26 mMol Trimethylol-phosphin in 20 ml Pyridin gelöst und 2 Stunden auf 130°C erwärmt. Nach dem Erkalten werden 20 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei 0°C aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und in Methanol oder Petroläther umkristallisiert. Fällt ein Öl nach Zugabe von Wasser an, so wird die überstehende Phase abgegossen und das Öl mit wenig Methanol behandelt. Ein kristallines Produkt bildet sich nach kurzer Zeit.

14.0 2,4-Ditert.butyl-4-phenyl-phosphorin

10,7 g (30 mMol) 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 4,85 g (39 mMol) Trimethylol-phosphin, 30 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,7 g (20% d.Th.)

Fp = 104-105°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.18

Elektronen-Spektrum: Abb.35

NMR-Spektrum: Abb. 49

Analyse: $C_{19}H_{25}P$ (284,4) Ber.: C 80,25 H 8,86
Gef.: C 80,4 H 8,94

15.0 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenyl-phosphorin

7,7 g (20 mMol) 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxyphenyl-pyrylium-tetrafluorborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 2,35 g (25% d.Th.)

Fp = 116-116,5°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb. 19

Elektronen-Spektrum: Abb. 36

Analyse: $C_{20}H_{27}OP$ (314,4) Ber.: C 76,4 H 8,7
Gef.: C 76,0 H 8,8

16.0 2,6-Diphenyl-4-tert.butyl-phosphorin

1,88 g (5 mMol) 2,6-Diphenyl-4-tert.butyl-pyrylium-tetrafluorborat, 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin, 10 ml Pyridin.

Ausbeute: 0,32 g (21% d.Th.)

Fp = 87,5-88,5°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb. 20

Elektronen-Spektrum: Abb. 37

Analyse: $C_{21}H_{21}P$ (304,4) Ber.: C 82,87 H 6,95
Gef.: C 82,8 H 6,76

17.0 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-phosphorin

11 g (20 mMol) 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluorborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 50 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,85 g (19% d.Th.)

Fp = 216-217°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb. 21

Elektronen-Spektrum: Abb. 38

Analyse: $C_{35}H_{25}P$ (476,6) Ber.: C 88,21 H 5,29
Gef.: C 88,7 H 5,51

18.0 2,3,4,6-Tetraphenyl-phosphorin

9,4 g (20 mMol) 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin
Ausbeute: 1,6 g (19% d.Th.)

Fp = 188,5-189,5°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.22

Elektronen-Spektrum: Abb.39

Analyse: $C_{29}H_{21}P$ (400,5) Ber.: C 86,96 H 5,29

Gef.: C 86,5 H 5,5

19.0 2,4-Diphenyl-6-naphthyl-1-phosphorin

2,18 g (5 mMol) 2,4-Diphenyl-6-naphthyl-1-pyrylium-tetrafluoborat, 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin, 10 ml Pyridin.

Ausbeute: 0,34 g (18% d.Th.)

Fp = 163-164°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.23

Elektronen-Spektrum: Abb.40

Analyse: $C_{27}H_{19}P$ (374,4) Ber.: C 86,62 H 5,12

Gef.: C 86,3 H 5,19

20.0 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxyphenyl-phosphorin

25,1 g (50 mMol) 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxyphenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 8 g (65 mMol) Trimethylol-phosphin, 50 ml pyridin.

Ausbeute: 5,4 g (25% d.Th.)

Fp = 148,5-150,5°C

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.24

Elektronen-Spektrum: Abb.41

Analyse: $C_{30}H_{23}P$ (430,5) Ber.: C 83,7 H 5,29

Gef.: C 83,9 H 5,46

21.0 2,4,6-Tris-p-chlor-phenyl-phosphorin

10 g (20 mMol) 2,4,6-Tris-p-chlor-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,3 g (15% d.Th.)

Fp = 181-182°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.25

Elektronen-Spektrum: Abb.42

Analyse: $C_{23}H_{14}PCl_3$ (427,7) Ber.: C 64,59 H 3,3

Gef.: C 64,2 H 3,44

22.0 2,4-Diphenyl-6-p-chlor-phenyl-phosphorin

1,56 g (3,6 mMol) 2,4-Diphenyl-6-p-chlor-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 0,58 g (4,7 mMol) Trimethylol-phosphin, 10 ml Pyridin.

Ausbeute: 0,21 g (16% d.Th.)

Fp=166-167°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.26

Elektronen-Spektrum: Abb.43

Analyse: $C_{23}H_{16}PCl$ (358,8) Ber.: C 77,01 H 4,49

Gef.: C 77,1 H 4,5

23.0 2,6-Di-p-methoxy-phenyl-4-phenyl-phosphorin

22,8 g (50 mMol) 2,6-Di-p-methoxy-phenyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 8 g (65 mMol) Trimethylol-phosphin, 50 ml Pyridin.

Ausbeute: 3,8 g (20% d.Th.)

Fp = 132-133°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.27

Elektronen-Spektrum: Abb.44

Analyse: $C_{25}H_{21}O_2P$ (384,5) Ber.: C 78,1 H 5,51 P 8,06

Gef.: C 78,2 H 5,41 P 8,12

24.0 2,4-Di-p-methoxy-phenyl-6-phenyl-phosphorin

9,1 g (20 mMol) 2,4-Di-p-methoxy-phenyl-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,4 g (18,5% d.Th.)

Fp = 134-136°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.28

Elektronen-Spektrum: Abb.45

Analyse: $C_{25}H_{21}O_2P$ (384,5) Ber.: C 78,1 H 5,51

Gef.: C 78,2 H 5,61

25.0 2,4-Diphenyl-6-p-methoxy-phenyl-phosphorin

8,5 g (20 mMol) 2,4-Diphenyl-6-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,4 g (20% d.Th.)

Fp = 161,5-163°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.29

Elektronen-Spektrum: Abb.46

Analyse: $C_{24}H_{19}OP$ (354,4) Ber.: C 81,34 H 5,4

Gef.: C 81,1 H 5,41

26.0 2,6-Diphenyl-4-p-methoxy-phenyl-phosphorin

8,5 g (20 mMol) 2,6-Diphenyl-4-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 3,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,2 g (17% d.Th.)

Fp = 110,5-112°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb. 30

Elektronen-Spektrum: Abb.47

Analyse: $C_{24}H_{19}OP$ (354,4) Ber.: C 81,34 H 5,4 P 8,74

Gef.: C 81,3 H 5,48 P 8,77

27.0 2,4-Diphenyl-6-p-methyl-phenyl-phosphorin

8,2 g (20 mMol) 2,4-Diphenyl-6-p-methyl-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat, 5,2 g (26 mMol) Trimethylol-phosphin, 20 ml Pyridin.

Ausbeute: 1,1 g (15% d.Th.)

Fp = 155-156,5°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.31

Elektronen-Spektrum: Abb.48

Analyse: $C_{24}H_{19}P$ (336,4) Ber.: C 85,18 H 5,66 P

Gef.: C 84,8 H 5,76

28.0 2,6-Ditert.butyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat

12 g (0,12 Mol) Pinakolin und 10,7 g (0,1 Mol) Benzaldehyd werden mit 4 g Natriumhydroxy in 100 ml 50%ige wäßrigen Äthanol versetzt. Nach 12 Stunden bei 20°C wird das gebildete Chalkon mit 100 ml Äthylenchlorid extrahiert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit 12 g (0,12 Mol) Pinakolin und 5,4 g (0,1 Mol) Natriummethylat in 200 ml absolutierten Methanol versetzt und eine Stunde auf 100°C erwärmt. Nach dem Erkalten werden 200 ml Wasser zugesetzt und das gebildete Diketon mit 100 ml Äthylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit 40 g (0,12 Mol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat in 100 ml Eisessig 2 Stunden auf 130°C erwärmt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches werden 200 ml Äther zugegeben. Nach 12 Stunden bei 0°C wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Äther gewaschen. Durch mehrmaliges Lösen der schwarzen Rohprodukte in heißem Äthylenchlorid und wieder Ausfällen mit Äther wird ein farbloses Pyrylium-Salz erhalten.

Ausbeute: 16 g (45% d.Th.)

Fp = 226-227°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.13

Analyse: $(C_{19}H_{25}O)BF_4$ (356,2) Ber.: C 64,06 H 7,07

Gef.: C 64,1 H 6,95

29.0 2,6-Ditert.butyl-4-p-methoxy-phenyl-pyrylium-
tetrafluoborat

Die Synthese erfolgt mit 25 g (0,25 Mol) Pinakolin und 13,7 g (0,1 Mol) p-Methoxy-benzaldehyd nach Vorschrift 28.0.
Ausbeute: 15,4 g (40% d.Th.)

Fp = 206-208°C.

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.14

Analyse: $(C_{20}H_{27}O_2)BF_4$ (386,3) Ber.: C 62,19 H 7,04

Gef.: C 62,9 H 6,95

30.0 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoborat

51 g (0,1 Mol) 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-pentan-dion-1,5 werden mit 72,5 g Phosphorpentachlorid in 520 ml Chlorbenzol 5 Stunden auf 135°C erwärmt. Nach 12 Stunden bei 0°C werden die Kristalle abgesaugt und mit Chlorbenzol gewaschen. Im Vakuum wird mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Pyrylium-Chlorid wird in 200 ml Eisessig heiß gelöst und mit 100 ml 30%ige wäprige HBF_4 versetzt. Das ausgefallene Pyrylium-tetrafluoborat wird abgesaugt, mit viel Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 38,3 g (70% d.Th.)

31.0 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoborat

10,7 g (25 mMol) 1,2,3,5-Tetraphenyl-pentan-dion-1,5 werden mit 8,2 g (25 mMol) Triphenylcarbonium-tetrafluoborat in 40 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Äther versetzt, das ausgefallene Pyrylium-Salz abgesaugt und mit viel Äther gewaschen.
Ausbeute: 9,8 g (83% d.Th.)

32.0 2-Phenyl-4-biphenyl-6-p-methoxy-phenyl-pyrylium-
tetrafluoborat

58 g (0,2 Mol) (4-Phenyl-benzal)-acetophenon und 30 g (0,2 Mol) p-Methoxyacetophenon werden mit 66 g (0,2 Mol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat in 300 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden 200 ml Äther zugesetzt. Nach 4 Stunden bei 0°C wird das Pyrylium-Salz abgesaugt und mit viel Äther gewaschen. Ausbeute: 60 g (60% d.Th.)

33.0 2,4,6-Tris-p-chlor-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat

15,5 g (0,1 Mol) p-Chlor-acetophenon und 55 g (0,2 Mol) (p-Chlor-benzal)-p-chlor-acetophenon werden in 150 ml Äthylenchlorid gelöst, auf 70°C erwärmt und langsam mit 70 ml 50%iger ätherische HBF_4 versetzt. 2,5 Stunden wird das Gemisch zum Sieden erwärmt. Danach werden 150 ml Äther zugesetzt. Das ausgefallene Pyrylium-Salz wird nach 4 Stunden bei 0°C abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 30 g (70% d.Th.)

34.0 2,6-Di-p-methoxy-phenyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoborat

15 g (0,1 Mol) p-Methoxy-acetophenon und 47,6 g (0,2 Mol) Benzal-p-methoxy-acetophenon werden in 150 ml Äthylenchlorid mit 70 ml 50%iger ätherischer HBF_4 nach Vorschrift 33.0 umgesetzt. Ausbeute: 28,3 g (62% d.Th.)

35.0 2,6-Diphenyl-4-p-methoxy-phenyl-pyrylium-tetra-
fluoborat

12,1 g (0,1 Mol) Acetophenon und 47,6 g (0,2 Mol) p-Methoxy-benzal-acetophenon werden in 150 ml Äthylenchlorid mit 70 ml 50%iger ätherischer HBF_4 nach Vorschrift 33.0 umgesetzt. Ausbeute: 25,6 g (60% d.Th.)

36.0 2,4-Di-p-methoxy-phenyl-6-phenyl-pyrylium-
tetrafluoborat

15 g (0,1 Mol) p-Methoxy-acetophenon und 23,8 g (0,1 Mol) p-Methoxy-benzal-acetophenon werden mit 33 g (0,1 Mol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat in 150 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden 100 ml Äther zugesetzt. Nach 4 Stunden bei 0°C wird das Pyrylium-Salz abgesaugt, mit viel Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28,7 g (63% d.Th.)

37.0 2,4-Diphenyl-6-p-methoxy-phenyl-pyrylium-
tetrafluoborat

15 g (0,1 Mol) p-Methoxy-acetophenon und 20,8 g (0,1 Mol) Benzal-acetophenon werden mit 33 g (0,1 Mol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat in 150 ml Eisessig am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 36.0.

Ausbeute: 25 g (59% d.Th.)

38.0 Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat

52 g (0,2 Mol) Triphenylcarbinol werden in 130 ml Acetanhydrid zum Sieden Erwärmt. Unter Rühren wird mit einem Eisbad auf 22°C gekühlt. 50 ml 50%ige ätherische HBF₄ werden bei 20-22°C innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Das ausgefallene gelbe Triphenyl-carbonium-tetrafluoborat wird sofort unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und 3 mal mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 56 g (85% d.Th.)

39.0 ESR-Messung der substituierten Phosphorin-Radikale

In einem ESR-Röhrchen wird durch eine Lösung von 1 mMol Phosphorin in 0,5 ml Benzol mit 100 mg Bleidioxid 45 Minuten reinst -Stickstoff geleitet. 0,8 mMol 2,4-6-Triphenyl-

phenol in 0,5 ml Benzol werden dazugegeben und wieder 45 Minuten mit Stickstoff durchperlt. Unter Stickstoff wird das Röhrchen abgeschmolzen und zur ESR-Messung verwandt.

Literaturverzeichnis

- 1) K.DIMROTH u. P.HOFFMANN, Chem.Ber.99,1325(1966)
- 2) G.MARKL, Angew.Chem.78,907(1966)
- 3) T.E.GIER, J.Amer.chem.Soc.83,1769(1961)
- 4) R.F.HUDSON, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, London and New York 1965
- 5) R.ALMANN, Chem.Ber.99,1332(1966)
- 6) J.J.DALY, J.chem.Soc.(London),3799(1964)
- 7) P.J.WHEATLY, J.chem.Soc.(London)3245,4096(1959)
- 8) H.A.STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie 1959
- 9) K.J.BRUNINGS u.A.H.CORWIN, J.Amer.chem.Soc.64,593(1942)
- 10) R.W.G.WYCKOFF, Crystal Structures,2.Aufl. Wiley and Sons, New York,London,Sydney 1960
- 11) K.DIMROTH,N.GREIF,H.PERST u.S.W.STEUBER, Angew.Chem.79,58(1967), Angew.Chem.internat.Edit.6,85(1967)
- 12) K.DIMROTH u.F.W.STEUBER, Angew.Chem.79,410(1967)
- 13) K.DIMROTH,A.BERNDT u.R.VOLLAND, Chem.Ber.99,3040(1966)
K.DIMROTH,A.BERNDT,F.BAR,A.SCHWEIG u.R.VOLLAND,
Angew.Chem.79,69(1967), Angew.Chem.internat.Edit.
6,34(1966)

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. K. Dimroth,
danke ich herzlich für seine freund-
liche Anteilnahme bei der Anfertigung
dieser Arbeit und für seine mir stets
erwiesene großzügige Förderung und Unter-
stützung.

Lebenslauf

Am 30. Juli 1937 wurde ich als Sohn des Hi-Rektors Alois Greif und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Knorr, in Zoppot geboren. Ab Herbst 1943 besuchte ich die Volksschule in Zoppot. Seit Herbst 1947 war ich Schüler der Ulrich-von-Hutten-Schule in Schlüchtern, wo ich am 13. März 1957 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1957 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg, bestand dort im Mai 1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 30. Oktober 1962 das Diplomchemiker-Hauptexamen. Die Diplomarbeit fertigte ich von Januar 1963 bis Dezember 1964 im Physiologisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg an unter Anleitung von Prof. Dr. M. Klingenberg. Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1965 bis März 1967 im Organisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Prof. Dr. K. Dimroth.

Von Januar 1965 bis März 1966 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Marburg tätig, seit Mai 1966 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.

Von April 1964 unterrichtete ich zwei Jahre nebenberuflich Chemie an der gewerblichen Berufs- und Berufsfachschule in Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Bücher, Dimroth, Hafner, Hünig, Kautsky, Kirmse, Klingenberg, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, M. Schmidt, Walcher, Witt, Witzel.

